

**Eine neue Methode
zur trockenen Veraschung**

von
Klaus Dennerlein
—
aus
Nürnberg

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Eine neue Methode zur trockenen Veraschung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt

von

Klaus Dennerlein

aus

Nürnberg

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Eine neue Methode zur Wochenversicherung

Medizinische Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizinischen Fakultät
der Heinrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg



Dekan : Prof. Dr. E. Wetterer
Referent : Prof. Dr.Dr. E. Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1968

Verzeichnis der Ausgaben

Die Ausgaben sind nach dem Datum der Zahlung geordnet.

1. Allgemeine Ausgaben	1
2. Ausgaben für den Haushalt	2
3. Ausgaben für den Betrieb	3
4. Ausgaben für den Urlaub	4
5. Ausgaben für den Ruhestand	5
6. Ausgaben für den Tod	6
7. Ausgaben für den Krieg	7
8. Ausgaben für den Frieden	8
9. Ausgaben für den Krieg	9
10. Ausgaben für den Frieden	10

Meinen lieben Eltern gewidmet

1. Ausgaben für den Haushalt	1
2. Ausgaben für den Betrieb	2
3. Ausgaben für den Urlaub	3
4. Ausgaben für den Ruhestand	4
5. Ausgaben für den Tod	5
6. Ausgaben für den Krieg	6
7. Ausgaben für den Frieden	7
8. Ausgaben für den Krieg	8
9. Ausgaben für den Frieden	9
10. Ausgaben für den Krieg	10
11. Ausgaben für den Frieden	11
12. Ausgaben für den Krieg	12
13. Ausgaben für den Frieden	13
14. Ausgaben für den Krieg	14
15. Ausgaben für den Frieden	15

1. Ausgaben für den Haushalt	1
2. Ausgaben für den Betrieb	2
3. Ausgaben für den Urlaub	3
4. Ausgaben für den Ruhestand	4
5. Ausgaben für den Tod	5
6. Ausgaben für den Krieg	6
7. Ausgaben für den Frieden	7
8. Ausgaben für den Krieg	8
9. Ausgaben für den Frieden	9
10. Ausgaben für den Krieg	10
11. Ausgaben für den Frieden	11
12. Ausgaben für den Krieg	12
13. Ausgaben für den Frieden	13
14. Ausgaben für den Krieg	14
15. Ausgaben für den Frieden	15
16. Ausgaben für den Krieg	16
17. Ausgaben für den Frieden	17
18. Ausgaben für den Krieg	18
19. Ausgaben für den Frieden	19
20. Ausgaben für den Krieg	20

Herrn Professor Dr.Dr.E. Weinig möchte ich für die freundliche Überlassung des Themas und die jederzeit gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank sagen.

Herrn Dr. Dr. P. Zink danke ich für die ständige Hilfe und Beratung bei der Durchführung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. <u>Veraschungsmethoden unter besonderer Berücksichtigung der trockenen Veraschung in der Literatur.</u>	3
1.1 Allgemeines über trockene Veraschungsverfahren	3
1.2 Spezielle Probleme bei der trockenen Veraschung	5
1.3 Veraschungshilfen	8
1.31 Anorganische Salze als Veraschungshilfe	8
1.32 Anorganische Säuren als Veraschungshilfe	9
1.4 Methoden der trockenen Veraschung, angegeben vom ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (AMC)	11
1.5 Die trockene Veraschung in Sauerstoffatmosphäre	14
1.6 In Reihenversuchen erprobte Methoden der trockenen Veraschung (unter besonderer Berücksichtigung der Spureneinschleppung)	15
1.7 Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der trockenen Veraschung	19
1.8 Vergleich zwischen trockener Veraschung, nasser Veraschung und kombinierten Methoden	21
1.9 Zusammenfassende Betrachtung der in der Literatur angegebenen Veraschungsmethoden	25
2. <u>Ein Gerät zur trockenen Veraschung</u>	26
2.1 Prinzipieller Aufbau des VeraschungsOfens	26
2.2 Beschreibung des VeraschungsOfens	28
2.21 Der Veraschungsraum	31
2.22 Die Gaszuführung	33
2.23 Das ProbenTablett	34
2.24 Die Beheizung	34
2.25 Die Wärmeabschirmung	35
2.26 Der Außenkasten	36
2.27 Die Ofentüre	36
2.28 Die Türheizung	37
2.29 Die Absaugung	38

2.210	Die Temperaturregelung	39
2.211	Die elektrische Schaltung	40
2.212	Die Vorrichtung zum Messen der Temperatur	41
2.213	Der Ofenuntersatz	42
2.3	Versuche mit dem gebauten Veraschungs- ofen	43
2.4	Diskussion der Eigenschaften und Anwend- barkeit des gebauten Veraschungsofens	46
3.	<u>Zusammenfassung</u>	50

Die Kenntnis der Konzentration von Metallionen in menschlichen Geweben ist sowohl in der forensischen Toxikologie, als auch zur Festlegung physiologischer und pathologischer Grundwerte von Interesse. Zur Bestimmung dieser in weiten Grenzen schwankenden Konzentrationen ist es nötig die Mineralbestandteile vom organischen Material zu trennen. Da Extraktions - Verfahren nicht in allen Fällen zu befriedigenden Ergebnissen führen, empfiehlt es sich das organische Material zu zerstören. Dies kann auf dem Wege der trockenen oder nassen Veraschung, oder auch einer Kombination beider Verfahren geschehen. Dabei vollzieht sich die Oxydation des organischen Materials im Falle der trockenen Veraschung bei Temperaturen um 500 Grad C, während bei der nassen Veraschung heiße Mineralsäuren die organische Substanz zerstören. Die Veraschung ist demnach die einleitende Maßnahme bei der Bestimmung von Metallionenkonzentrationen.

1. VERASCHUNGSMETHODEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER TROCKENEN VERASCHUNG IN DER LITERATUR

Zuerst wird ein Überblick über die heute bekannten Verfahren der trockenen Veraschung gegeben und es werden Vergleiche zwischen der Trocken- und Naßveraschung angestellt und deren Vor- und Nachteile allgemein und im jeweiligen Fall beschrieben.

1.1 Allgemeines über trockene Veraschungsverfahren

In den Jahren bis 1930 wurde bei unbestimmter Temperatur verascht und die Analytiker ließen sich nur vom Aussehen der Asche leiten. Sie veraschten bei mehr oder weniger intensiver Rotglut, bis der Rückstand eine grauweiße Farbe

annahm. So verbrannten FORBES und SWIFT Fleischprodukte zur Fe-Bestimmung bei unbestimmter Temperatur zu weißer Asche. In gleicher Weise veraschte WARBURG zur Cu- und Fe-Bestimmung mit Bergkristallgefäßen 14 Stunden lang in einem elektrisch beheizten Glühofen, in dem dunkle Rotglut herrschte, ebenfalls bei dunkler Rotglut veraschte RICHARDS zur Mangan-Bestimmung. Heute geht man genauer vor und fordert eine konstante Temperatur von 500 bis 550 Grad C.

Später befaßten sich besonders MIDDLETON und STUCKEY mit dem Problem der Zerstörung organischen Materials und gaben dabei einen kritischen Überblick über die einschlägige Literatur bis 1953. In Übereinstimmung mit den meisten anderen Autoren verweisen sie auf die Tatsache, daß bis heute nur wenig über die bei der Veraschung sich abwickelnden Reaktionen des organischen Materials bekannt ist. Diese Reaktionen hängen nicht nur von der jeweiligen Methode, sondern auch von der Natur der zu zerstörenden Proben ab. Nach MIDDLETON und STUCKEY sei es unmöglich, das Problem als Ganzes zu behandeln. Sie teilen die Verbindungen, die in den Veraschungsproben vorliegen, in folgende 4 Hauptgruppen ein:

1. Kohlenhydrate, Hauptbestandteil vieler pflanzlicher Produkte. Sie werden bei den üblichen Methoden der Veraschung ohne Schwierigkeit oxydiert.
2. Fette, die häufig in beträchtlichen Mengen in tierischen Geweben vorkommen. Sie sind durch nasse Veraschung schwierig zu zerstören, weil sie an den kühleren Partien des Gefäßes niederschlagen und schmierige Rückstände bilden. Die ASSOCIATION OF AGRICULTURAL CHEMISTS empfiehlt daher, vor der Veraschung das Fett einer Temperatur von 350 Grad C auszusetzen.
3. Eiweiße; Bestandteil besonders tierischer Gewebe. Gewisse tierische Proteine mit hohem Gehalt an Lysin, Tyrosin und Tryptophan gehören

zu den am schwierigsten zu veraschenden Stoffen, was auf ihren Gehalt an Phosphaten und anderen Salzen zurückzuführen ist. Eiweiße werden gewöhnlich bei einer Temperatur unter 350 Grad C weitgehend verkohlt, vollständige Veraschung erfolgt erst bei beträchtlich höheren Temperaturen.

4. Andere Verbindungen: Phosphatide, Harnstoff, Gallensalze, Nucleinsäuren, Porphyrine, Harze, Wachse und Sterolabkömmlinge.

Aus diesen unterschiedlichen Stoffgruppen erklären sich ohne weiteres die verschiedenartigen Methoden und deren wechselnde Brauchbarkeit.

Auch LYNCH behauptet, es könne keine ideale Universalmethode für die Bestimmung eines oder mehrerer Metalle in einer Probe geben, obgleich er die Trockenveraschung als die befriedigendste Methode bezeichnet, solange bei den untersuchten Metallen bei Temperaturen bis 500 Grad C keine Verluste auftreten.

Allgemein ist die Trockenveraschung bei einer möglichst niedrigen Temperatur durchzuführen, da die Verflüchtigung der Elemente bei zu hoher Temperatur eines der Hauptprobleme der trockenen Veraschung ist.

1.2 Spezielle Probleme bei der trockenen Veraschung

Häufig werden bei der trockenen Veraschung mechanische Verluste durch Verspritzen oder Überquellen des Materials während der Veraschung beobachtet. Aus diesem Grund muss nach HINSBERG und LANG das Veraschungsgefäß mindestens das Sechsfache des Volumens des zu veraschenden Gutes aufnehmen können. MORGAN und TURNER, diesich mit der Spurenanalyse von Erdölprodukten befassten, empfehlen die Proben zunächst (durch sehr langsames Anheizen) bei sehr niedriger Temperatur (nach ANALYTICAL METHODS COMMITTEE : 150 Grad C) vorsichtig und langsam zu verkohlen und danach erst bei

550 Grad C zu veraschen, wodurch mechanische Verluste sicher vermieden werden könnten. Bei Flüssigkeiten wie zum Beispiel Harn oder Blut sind besondere Vorsichtsmassnahmen zu treffen, um ein Überkochen des Gefäßes zu vermeiden. Die Temperatur für den Trockenvorgang sollte dabei die Siedetemperatur nicht wesentlich überschreiten. Die erste Veraschung ist nicht immer vollständig, da anorganische Salze verschmelzen und noch unverbrannten Kohlenstoff einschließen und somit eine vollständige Oxydation verhindern. In diesem Fall schlägt TANNAHILL vor, zwischen - durch zu extrahieren und dann erst fertig zu veraschen. Es werden dabei die Salze durch Ausziehen des Veraschungsrückstandes mit HCl oder Wasser entfernt. Durch die zum Ausziehen der Asche verwendeten Säure können ebenfalls Spurenverluste auftreten. So fand HIGH bei der Bestimmung von Kupfer beim Ausziehen der Asche mit HCl nur 2 - 10%, mit HCl/HNO₃ jedoch 91 - 99% des vorhandenen Kupfers. Er nimmt an, dass das Kupfer durch den Kohlenstoff des organischen Materials zu metallischem Kupfer reduziert wird, das in HCl weniger gut löslich ist als in HNO₃.

Bei zu hoher Veraschungstemperatur kann es zur Bildung unlöslicher Verbindungen durch die Reaktion mit dem Luftsauerstoff, anderen Aschebestandteilen oder mit dem Gefäßmaterial kommen. So stellten BAILEY und MC HARGUE, und COMRIE Kupferverluste durch Bildung säureunlöslichen Kupfer-Silikats infolge Reaktion mit der Gefäßwand fest. HAMM erhielt bei der Veraschung tierischen Gewebes in Quarzschalen zu geringe Fe-Werte, was er auf Silikatbildung an der Quarz-Oberfläche zurückführte und deshalb in Platinschalen veraschte.

Der Temperaturbereich, in dem eine vollständige Veraschung des organischen Materials möglich ist, wird nach oben durch

die Verflüchtigung der Metalle und durch die geschilderten Reaktionen mit dem Gefäßmaterial begrenzt.

Bei zu niedrigen Temperaturen würde eine vollständige Veraschung zu lange Zeit in Anspruch nehmen und unter einer bestimmten Temperaturgrenze, die für die einzelnen Substanzen unterschiedlich ist, überhaupt nicht mehr möglich sein. In der Praxis hat sich als günstigste Veraschungstemperatur etwa 500 Grad C herausgestellt.

So liegen zum Beispiel bei der Zn-Bestimmung nach den meisten Literaturangaben (SYLVESTER und HUGHES, ALLPORT und MOON, FRANCIS und PILGRIM; und MAWSON und FISCHER) die günstigsten Veraschungstemperaturen zwischen 500 und 550 Grad C, jedoch veraschte EGGLETON auch unterhalb 450 Grad C.

Bei der Bleibestimmung gelangten TANNAHILL; HAMENCE; WEYRAUCH und MÜLLER ebenfalls mit Temperaturen von 500 bis 550 Grad C zu befriedigenden Ergebnissen. Bei Knochenveraschungen (LYNCH, SLATER und OSLER) wurden über 550 Grad C Verluste an Blei festgestellt, die sich ebenso bei niedrigerer Temperatur und längerer Veraschungsdauer einstellten. Von Vorteil soll es bei der Bleibestimmung sein, Sulfate oder $H_2 SO_4$ zuzusetzen, um schwer flüchtiges Bleisulfat zu erhalten. (ABSON und LIPSCOMB).

Als Nachteil der trockenen Veraschung bezeichnen MIDDLETON und STUCKEY die lange Zeitdauer. Die trockene Veraschung sei zwar die einleuchtendste und klarste Methode zur Zerstörung organischer Substanzen, die bei erster Betrachtung einfach und zuverlässig erscheint, in der Praxis komme diese Einfachheit nicht so zur Geltung, da man über einen temperaturkontrollierten Muffelofen mit Rauchabzug verfügen müsse. Weiterhin komme es häufig vor, insbesondere wenn grosse

Mengen tierischen Gewebes verascht werden sollen, dass keine vollständige Veraschung zustande kommt, da sich die äusseren Schichten verhärten und die Proben zu einem voluminösen Schaumballen werden und so den Abgang der Dämpfe und Gase aus dem Inneren der Masse verhindern. Sie raten deshalb in Übereinstimmung mit den meisten Autoren, das Material vor der Veraschung zu trocknen.

1.3 Veraschungshilfen.

Um einerseits die Veraschung zu beschleunigen, andererseits Verluste oder Einschleppung von Metallverunreinigungen zu vermeiden, sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die bestehenden Veraschungsmethoden entsprechend auszubauen. Es finden sich Arbeitsvorschriften, in denen dem Probematerial vor der Veraschung Salze, wie Nitrate, Oxyde usw. als Sauerstoffüberträger oder als Ascheträger, besonders bei aschearmem Material, zugesetzt werden. Auch eine Vor- oder Nachbehandlung mit Mineralsäuren wird in zahlreichen Fällen beschrieben.

1.31 Anorganische Salze als Veraschungshilfe.

MISK veraschte die Gewebe zur Bestimmung von Sn unter Zusatz von Magnesiumnitrat, da das Sn bei der Veraschung leicht unlöslich wird.

NEUMANN setzte den Proben, die eine niedrig schmelzende, alkali- und phosphatreiche Asche aufwiesen, ebenfalls $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zu. Dieser Zusatz der $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird bei der Verbrennung zu MgO , das dann die Asche locker und porös macht, sodass die im Innern der Masse eingeschlossenen Kohleteilchen, denen der Zustrom des Sauerstoffs ver-

wehrt war, vollständig oxydieren. In anderen Fällen, wo sich die wässrige $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung als nicht zweckdienlich erwies, da sie sich mit mehligem Material wie Kakao, Mehl usw. verklumpte, wurde die wässrige Lösung durch eine Lösung des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in Methanol ersetzt.

KIDSON, ASKEW und DIXON stellten fest, dass Salzzusätze wie Ca-Acetat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Mg-Acetat oder $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei der Untersuchung von Kobalt in der Leber zu keinen befriedigenden Ergebnissen führten.

CAMPEN und DUMOULIN konnten durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zur Bestimmung von Zn bis zu Temperaturen von 900 Grad C gehen, ohne Verluste von Zn befürchten zu müssen. Sie trockneten die Proben zuerst eine Stunde bei 140 Grad C und erhitzten sie dann für jeweils eine Stunde auf 400 Grad C und eine Temperatur zwischen 600 - 900 Grad C.

TOMPSETT, CHOLAK und HUBBARD berichten über gute Erfolge bei trockener Veraschung mit Zusatz von Natriumphosphat zur Bestimmung von Cu und Fe, bzw. Cd. TOMPSETT setzte in einer anderen Arbeit bei der Bestimmung von Pb dem organischen Material ebenfalls Natriumphosphat zu und konnte dadurch Verluste von Blei durch Bildung von schwer flüchtigem Bleisulfat vermeiden. Diese Tatsache konnte auch von MISK bestätigt werden, der bei phosphatreichem organischen Material eine Veraschungstemperatur bis zu 800 Grad C einhielt und dabei keine Verluste an Blei feststellen konnte. Das Blei wird nach seiner Ansicht als nicht flüchtiges Bleiphosphat in der Asche zurückgehalten.

1.32 Anorganische Säuren als Veraschungshilfe.

Häufig wird eine Behandlung der Proben mit Mineralsäuren vor, während oder nach der trockenen Veraschung beschrieben. ABSON und LIPSCOMP befeuchteten bei Bleiuntersuchungen die

Proben vor der Veraschung mit H_2SO_4 , sodass unter Bildung von schwer flüchtigem Bleisulfat keine Verluste auftraten. Als zusätzliche Veraschungshilfe verwendeten sie Mg-Carbonat, das sie bei geringer Aschemenge nach der Veraschung und nach dem Zermahlen der Asche zu Pulver als Suspension zugeben. Sie stellten vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung von Blei in organischem Material mit einfachen Proben und mit H_2SO_4 - versetzten Proben bei verschiedenen Veraschungstemperaturen an. Dabei ergaben sich Verluste von Blei bei den einfachen Proben bereits bei 500 Grad C, während die sulphatisierten Proben erst ab 580 Grad C Veraschungstemperatur Verluste aufwiesen. Ihre Ergebnisse zeigen, dass eine Veraschungshilfe nur bei Substanzen, die wenig Asche ergeben, für die Bestimmung der Blei- und Kupferwerte nötig, sonst aber nicht unbedingt erforderlich ist. Für die Kupfer-Bestimmung hat nach ABSON und LIPSCOMB die trockene Veraschung eine noch grössere Anwendungsbreite als für die Bleibestimmung.

Wenn die Asche sulphatisiert wird und die zur Veraschung verwendeten Hartfeuerporzellanschalen nicht zu abgenutzt sind, ergeben sich keine Cu-Verluste bei der trockenen Veraschung (MONIER - WILLIAMS). Bei sehr alten und abgenutzten Schalen wird das Kupfer an der Gefäßoberfläche festgehalten. COMRIE setzt deshalb den Proben Mg-Nitrat zu, um eine voluminöse Asche zu erhalten und den Kontakt der Asche mit dem Gefäß weitgehend zu vermeiden.

ABSON und LIPSCOMB sprachen der trockenen Veraschung gewisse Vorteile gegenüber der nassen Veraschung zu, da sie dabei beträchtliche Mengen an Reagentien einsparen konnten, hauptsächlich Salpeter- und Schwefelsäure. Es sei auch keine dauernde Aufmerksamkeit wie bei der nassen Veraschung erforderlich. Ausserdem konnten sie eine gute Übereinstimmung der Blei- und Kupferwerte feststellen, die sie mit den verschiedenen Methoden der Veraschung erhielten. (Trockene Veraschung mit und ohne Veraschungshilfe und nasse Ver-

aschung).

Eine einleitende Schwefelsäurebehandlung der Veraschungsproben führten auch bei SCHMIDT; SEISER, NECKE und MÜLLER; SYLVESTER und LAMPITT; COMRIE bei Blei- und Kupferbestimmungen zu guten Ergebnissen.

Zur Bestimmung von Cadmium wird im allgemeinen die nasse Veraschung vorgezogen. (CHOLAK und HUBBARD; KLEIN und WICHMANN). SHIRLEY, BENNE und MILLER jedoch fanden bei der Bestimmung von Cd in Harn und Faeces unter Anwendung der trockenen Veraschung bei 550 Grad C und vorheriger Veraschung mit H_2SO_4 keine Cd-Verluste. Dieses Verfahren zeigte gegenüber der nassen Veraschung den Vorteil, dass sich ein viel niedriger Blindwert ergab. Sie stellten lediglich Verluste an Cd fest, wenn die Asche einen grossen säureunlöslichen Anteil aufwies, der das Cd teilweise zurückhielt.

Ein Befeuchten der Veraschungsproben mit Salpetersäure wird von ANSBACHER, REMINGTON und CULP; TOMPSETT und ANDERSEN; GLASSMANN und BARSUTZKAJA beschrieben. Manchmal ergab sich noch nach 24 Stunden Veraschungsdauer die Notwendigkeit, letzte Kohlenstoffrückstände aus der Asche mittels H_2SO_4 und HNO_3 zu entfernen. (RICHARDS; SEISER, NECKE und MÜLLER; EVELETH und MYERS).

1.4 Methoden der trockenen Veraschung, angegeben vom ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (AMC).

In einer umfassenden Arbeit des ANALYTICAL METHODS COMMITTEE werden mehrere Methoden der trockenen Veraschung genau angegeben.

Prinzipiell wird die trockene Veraschung als anwendbar bezeichnet zur Bestimmung der meisten Metalle ausser As und Hg und für alle organischen Materialien, die eine ausreichende Aschemenge liefern. Sie wird folgendermaßen durchgeführt:

Die gut durchmischten, gewogenen Proben werden in tarierten

Hartfeuerporzellan- oder Platingefäßen zur Trocknung der organischen Substanz zunächst über einer schwachen Flamme erhitzt ('Argand-Burner'). Dann werden sie in einen temperaturregelten Muffelofen bis zu 420 Grad C erhitzt. Statt dessen können die Proben auch gleich in den Muffelofen bei 100 - 150 Grad C gestellt, die Temperatur später langsam auf 420 Grad C erhöht und über Nacht verascht werden. Dabei ist es von Vorteil während der ersten Stufen der Veraschung einen leichten Luftstrom über die Substanzen zu leiten, um den Niederschlag von Kohle- und Teersubstanz im Ofeninnern zu vermeiden. Manche Stoffe nehmen beträchtlich während der Erhitzung an Volumen zu; (z.B. Gummi); es ist darauf zu achten, dass das Gefäß groß genug ist. Eine kürzere Veraschungsdauer ergibt sich, wenn die Substanz im Gefäß in dünner Schicht ausgebreitet wird. Die geforderte Temperatur kann je nach dem zu veraschenden Material auch geändert werden; allgemein ist eine möglichst niedrige Temperatur zu bevorzugen. Ist es unsicher, ob die Veraschung vollständig erfolgt ist, wird die abgekühlte Asche mit einem kleinen Überschuss verdünnter HCl oder verdünnter HNO₃ versetzt, in einem Heißluftbad (steam-bath) erwärmt und festgestellt, ob eine Verfärbung stattfindet, was auf Reste organischer Substanz schließen läßt. In diesem Fall ist die Lösung bis zur Trockene einzudampfen und der Rest über einer kleinen Flamme zu verkohlen. Noch besser ist es, die Veraschung bei einer höheren Temperatur zu wiederholen oder für längere Zeit fortzusetzen.

Die weiteren vom AMC geschilderten Methoden der trockenen Veraschung arbeiten mit Veraschungshilfen: Substanzen mit geringen Aschenmengen sollen mit 2% Mg-Oxyd versetzt werden. Zur Bestimmung von Spurenelementen (ausser Hg und As) in Zuckern und biologischem Material wird nach dem ersten Verkohlen die Kohle mit 50% Mg-nitratlösung befeuchtet. Zur Bestimmung von Spurenelementen (ausser Hg), deren Salze sehr

flüchtig sind, wird Natriumcarbonat angewendet. Weiterhin werden Natriumcarbonatlösung und Schwefelsäure als Veraschungshilfen vorgeschlagen.

Die nötigen Abweichungen vom normalen Veraschungsgang ergaben sich einerseits aus Menge oder Art der Asche, andererseits aus dem zu bestimmenden Metall. Besonders vorsichtig muss beim Vorliegen grösserer Mengen von Halogenen (covalent gebunden oder als Ionen vorliegend) vorgegangen werden. So traten Verluste von Zink, Zinn und Antimon auf, wenn die trockene Veraschung in Gegenwart von Halogenen durchgeführt wurde; die Verluste konnten verringert werden, wenn die Asche durch Veraschungshilfen alkalisch gehalten wird. In Gegenwart von Chloriden wurden bei der trockenen Veraschung Verluste an Fe beobachtet, da FeCl_3 bei 450 Grad C bereits stark flüchtig ist. Hierzu verweist WOIWOOD auf die Möglichkeit, die Chloride durch Behandlung mit H_2SO_4 vor der Veraschung aus dem Probematerial zu entfernen. WEYRAUCH hingegen stellte fest, dass die Asche bei der von WOIWOOD praktizierten Methode mit dem Tiegelmaterial reagiert.

Die trockene Veraschung sei besonders dann vorzuziehen, wenn der Gebrauch von H_2SO_4 unzulässig ist, wie zum Beispiel bei der Bestimmung von Blei in Materialien, die beträchtliche Mengen alkalischer Erden enthalten, deren Sulfate Bleisulfat einschließen. Weiterhin werde so der Gebrauch grosser Mengen von Reagentien und daraus resultierende hohe Blindwerte vermieden. (SHIRLEY, BENNE und MILLER). Auch ESSERY zog bei seinen Untersuchungen von Nickel, Eisen, Kupfer und Chrom in Malzwürze aus dem gleichen Grunde die trockene Veraschung der nassen vor.

Bei der Bestimmung von Fe in biologischem Material wird die Naßveraschung zwar als zuverlässig angesehen, sie ist jedoch mit großen und störenden Blindwerten verbunden. Bei der normalen Trockenveraschung im elektrischen Muffelofen stellte WOIWOOD fest, dass das Eisen komplex gebunden wird. Zum Umgehen dieser Schwierigkeit schlägt er vor, zuerst die Pro-

ben bei 500 Grad C zu veraschen, das Fe als Sulfid mit einer NH_4 -Sulfidlösung zu fällen und den Eisensulfidniederschlag in Säure in Gegenwart von $\alpha\alpha$ -dipyridil wieder aufzulösen.

1.5 Die trockene Veraschung in Sauerstoffatmosphäre.

Nach den Vorschriften des AMC ist die trockene Veraschung zur Bestimmung von Arsen nicht geeignet. Im Gegensatz hierzu geben für dieses Element BERTRAND; REMINGTON, COULSON und KOLNITZ; CAREY; BLODGETT und SATTERLEE Methoden an, bei denen der Veraschungsgang in Sauerstoffatmosphäre abläuft. Gute Ergebnisse mit einer Sauerstoffatmosphäre in einem speziellen Veraschungskolben erzielten SCHÖNIGER; GUBSER; BARNEY, BERGMANN und TUSKAN; GEDANSKY; BOWEN und MILNER; Mac DONALD.

ELVIDGE und GARRATT werfen den herkömmlichen Methoden der Zerstörung organischer Substanzen zur Bestimmung metallischer Verunreinigungen zwei grundsätzliche Nachteile vor: Infolge von Verlusten leicht flüchtiger Elemente ergebe die Trockenveraschung meist zu niedrige Werte, bei der nassen Veraschung hingegen stellten sich auf Grund relativ grosser Blindwerte zu hohe Werte ein. Sie unternahmen deshalb den Versuch, diese Schwierigkeiten zu umgehen, in dem sie das organische Material ebenfalls in einer O_2 -Atmosphäre verbrannten. Nach einleitenden Versuchen mit einer kleinen Nickel-Bombe, später mit einer grossen Stahlbombe, fanden sie eine käufliche Kalorimeterbombe als geeignet, um eine vollständige Verbrennung zu erlangen. Sie konnten den Vorgang so vervollkommen, dass er schnell und einfach durchzuführen war. Im allgemeinen wird die trockene Veraschung zur Bestimmung von Hg und Cd (CHOLAK und HUBBARD) und As abgelehnt, da stets Verluste an diesen Elementen auftreten sollen. Nach GORBACH und POHL soll dies, wenn zwischen 400 und 450 Grad C verascht wird, nur bei Hg der Fall sein.

1.6 In Reihenversuchen erprobte Methoden der trockenen Veraschung (unter besonderer Berücksichtigung der Spureneinschleppung).

STITCH widmete seine größte Aufmerksamkeit bei seinen Untersuchungen von Spurenelementen in menschlichen Geweben der Gefahr der Spureneinschleppung von aussen. Er wendete die trockene Veraschung zur Bestimmung von Ag, Al, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sn, Ti und Zr an.

Die Proben wurden in Hartfeuerporzellanschalen bei 100 Grad C für 12 - 15 Stunden getrocknet, anschließend erfolgte die Veraschung in Muffelöfen bei einer Temperatur von 500 Grad C für 12 - 15 Stunden, bis sich eine weiße Asche ergab. Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, die Proben in einen geringstmöglichen Kontakt mit dem Schneidmesser zu bringen; es wurde deshalb mit einem Quarzmesser aus dem Zentrum der Proben ausgeschnitten. Um eine Spureneinschleppung durch die Wandung des Muffelofens zu verhindern, wurde ein "Vitresil" - Futter eingebaut. Auch eine mögliche Verunreinigung durch Luftpartikel wurde berücksichtigt; Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die von "Vokes-Filtern" gereinigte Luft schon nach kurzer Zeit nicht mehr staubfrei genug war (das heißt deren Filterleistung war zu schnell erschöpft) bediente man sich erfolgreich transportabler von Perspex konstruierter Trockenkästen ("dry box"), die aus einer 12 Zoll hohen mit Glaswolle gefüllten Glassäule bestanden, in die Preßluft unter leichtem Druck eingeleitet wurde. Weiterhin wurden Spezialspatel (Perspex) zum Auftragen der Asche auf glasiertes, spurenelementfreies Papier verwendet. Die Asche wurde in Polyäthylenbehältern aufbewahrt. BUTT, NUSBAUM, GILMOUR und DIDIO ziehen ebenfalls die Trockenveraschung der Naßveraschung vor, weil auf diese Weise Verunreinigungen seltener auftraten und viele Substanzen schneller untersucht werden konnten. Sie untersuchten bei Hämochromatose, Bantusiderose, Laennec'scher Cirrhose und Alko-

holismus die Konzentration von Blei, Molybdän, Calcium, Kupfer, Aluminium sowie Eisen und bedienten sich dabei folgender Methode der Zerstörung organischen Materials:

Überschüssiges Blut ließen sie aus dem zu untersuchenden Gewebe abfließen, bevor sie es in kleine Stücke schnitten und in einem luftdurchströmten Ofen bei 140 Grad C 15 Stunden lang trockneten. Die getrocknete Substanz wurde zu Pulver zerstoßen. Mengen von einem Gramm wurden dann bei 500 Grad C in Bor-Silikat-Glas-Röhrchen 24 Stunden lang verascht. Der Rest wurde in sauberen Teströhrchen für spätere Untersuchungen aufbewahrt. Die Asche wurde in einer Puffer-Standard-Lösung aufgenommen; eine Menge, die etwa 0.15 ml entsprach wurde in den Krater einer Graphit-Elektrode gefüllt. Die Elektrode wurde unter einer Infrarot-Lampe 15 Minuten lang getrocknet und dann in einem 7,5 Ampère Bogen 38 Sekunden lang abgefunkt.

Sie konnten mit dieser Methode und sogar etwas höheren Temperaturen als 500 Grad C keine meßbaren Verluste der untersuchten Elemente feststellen.

Die gleichen Autoren (BUTT, NUSBAUM, GILMOUR und DIDIO) bedienten sich dieser Methode auch in einer anderen Arbeit, wo sie massenspektrographisch die Elemente Blei, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink in menschlichen Geweben bestimmten. Im Oak Ridge National Laboratory wurden von TIPTON, COOK, STEINER, FOLAND, BOWMAN und MAC DANIEL 1955 806 Gewebeproben trocken verascht und über 30 000 spektrographische Bestimmungen von Spurenelementen durchgeführt. Die Autoren bezeichneten den Weg der trockenen Veraschung als den zuverlässigsten, obgleich sie auch Versuche mit nasser Veraschung und verschiedenen Fällungsmethoden durchgeführt hatten. Die Gewebestücke wurden zurechtgeschnitten, gewogen, mit demineralisiertem Wasser gereinigt und in Hartfeuertoporzellanschalen in einen kalten Ofen gestellt. Die Temperatur wurde ganz allmählich auf 300 Grad C erhöht und für 20 Stunden belassen und nach dem Abkühlen die Trockengewichte festgestellt. Anschließend wurden die Proben wieder

in einen kalten Ofen gestellt und die Temperatur langsam auf 450 Grad C gebracht. Bei dieser Temperatur blieben die Proben 24 Stunden, wenn nötig auch länger; nach dem Abkühlen wurde die Asche gewogen. Zum Schluß wurde der Rückstand in Polyäthylen-Behältern 30 Minuten lang gemahlen.

Bei diesen Verfahren soll die Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen nur sehr gering sein.

In einer weiteren Arbeit des Oak Ridge National Laboratory werden besondere Maßnahmen gegen die Einschleppung von Spurenelementen angegeben. Man bezeichnet hier die Einschleppung als ein Hauptproblem aller Spurenuntersuchungen. Die Werte der meisten Elemente in menschlichen Geweben seien so extrem gering, daß irgendeine Methode der Anreicherung gefunden werden müsse. Wiederum erwies sich hier die Trockenveraschung im Zusammenhang mit der Suche nach Methoden der Anreicherung, Präparation und spektrographischen Analysen menschlicher Gewebe als der zuverlässigste Weg, die Zerstörung organischen Materials durchzuführen. Die Muffelöfen wurden mit Hartfeuerporzellan ausgekleidet. Die Luft im Laboratorium wurde durch hochwirksame Filter (CWS-6) aus Pflanzenfasern und Asbest geleitet. Nichts ausser den rostfreien Stahlkapseln, (verwendet zur Zurechtschneidung der Proben) Quarzschalen, Polyäthylen und Platin kam mit den Proben in Berührung. Zum Reinigen der Proben wurde nur destilliertes Wasser verwendet, das vorher durch eine Ionenaustauschersäule lief und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt wurde. Die trockene Veraschung wurde entweder wie oben beschrieben durchgeführt oder ein von TIPTON nachfolgend beschriebener Weg begangen, der sich bei der Untersuchung der Spurenelementkonzentration im menschlichen Körper experimentell bewährt hat:

Die Substanzen wurden von anhängendem Fett frei gemacht, in Würfel geschnitten und in tarierte Hartfeuerporzellantäschchen gelegt. Nach dem Wiegen wurden sie bei 110 Grad C

24 Stunden lang getrocknet und dann im abgekühlten Zustand wieder gewogen. Die Schälchen wurden dann in einen Muffelofen gebracht, der mit Hartfeuerporzellan ausgekleidet war, die Temperatur allmählich auf 450 Grad C erhöht und 24 bis 36 Stunden lang verascht. Nach dem Abkühlen wurden die Aschengewichte festgestellt. Die Asche wurde mit einigen Platin-Kugeln in eine 15 ml Polyäthylen - Flasche gegeben, 30 Minuten lang auf einem Pipettenschüttler geschüttelt und die Kugeln wieder herausgenommen. Die Asche wurde in dieser Flasche aufgehoben; für die spektrographische Analyse wurden 4 - 5 mg verwendet.

Vorkehrungen gegen Verunreinigungen wurden bei jedem Schritt des Verfahrens beachtet. Die Schälchen wurden in einer Reinigungslösung von 5 Teilen HNO_3 und 1 Teil H_2SO_4 gewaschen, gespült, 24 Stunden lang in eine Lösung von Na_4EDTA (pH 11) gelegt, mit destilliertem und demineralisiertem Wasser gespült und danach in Polyäthylen-Flaschen aufbewahrt.

Die verwendeten Gefäße wurden wiederholten Prüfungen unterzogen; solche, die ihre Glasur verloren hatten oder meßbar an Gewicht eingebüßt hatten, wurden nicht weiter verwendet. Die Luft im Veraschungslaboratorium wurde durch "CWS-6-heigh-efficiency" Filter geleitet und die Laborräume waren durch doppelte, dicht schließende Türen abgesichert.

TIPTON fand für den größten Teil ihrer Untersuchungen übereinstimmende Werte mit den Ergebnissen anderer Laboratorien. Alle Forscher auf diesem Gebiet stellten fest, daß die individuellen Werte der Spurenelemente starken Schwankungen unterworfen seien. Vor allem ergäben sich bei Aluminium die größten Unterschiede. TIPTON behauptet abschließend, solange jedes Laboratorium mit eigenen Methoden arbeite, könnte keine sichere Übereinstimmung in den Werten zwischen den einzelnen Untersuchungsanstalten erwartet werden. Hierfür sei die Ursache jedoch nicht in der trockenen

Veraschung zu sehen, sondern im Fehlen einer allgemeinen Standardmethode, der die Emmissionsspektrographie zugrunde gelegt werden sollte.

1.7 Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der trockenen Veraschung.

Die meisten Schwierigkeiten bei der trockenen Veraschung bereitet der Verlust an Spurenelementen infolge Flüchtigkeit, Adsorption oder Bindung an das Material des Veraschungsgefäßes. Eine weitere Möglichkeit der Verfälschung der Ergebnisse besteht in der Einschleppung von Verunreinigungen während des Veraschungsvorganges durch den Kontakt der Proben mit dem Gefäßmaterial oder durch die Luft; jede Berührung der Proben mit Fremdmaterial bürgt die Gefahr der Spureneinschleppung in sich.

Ein gewisser Nachteil der trockenen Veraschung ist darin zu sehen, daß verhältnismäßig wenig über die während der Veraschung stattfindenden Reaktionen zwischen Spurenelementen, Bestandteilen des Probematerials beziehungsweise dem Gefäßmaterial bekannt ist und dadurch nicht in allen Fällen eine sichere theoretische Erklärung für auftretende Spurenverluste gegeben werden kann. Infolgedessen stößt die experimentelle Beseitigung dieser Fehlerquellen manchmal auf Schwierigkeiten. Es ist jedoch bekannt, dass folgende Faktoren mögliche Verluste bei der Trockenveraschung beeinflussen: Temperatur und Veraschungsdauer, chemische und physikalische Natur des organischen Materials und chemische Bindungsform des nachzuweisenden Elements, Tiegelmateriale, Vorgeschichte des Tiegels (Alter und Zustand) und eine unter Umständen verwendete Veraschungshilfe.

CHEFTEL und PIGEAUD lehnen auf Grund dieser Tatsachen die trockene Veraschung grundsätzlich ab. Auch MIDDLETON und STUCKEY sehen die trockene Veraschung als eine nur scheinbar einfach durchführbare Methode an und kommen zu dem Schluß, dass auf Grund der genannten Fehlerquellen die nasse Veraschung zu bevorzugen sei. Vor allem sei die

Dauer der trockenen Veraschung zu lange, und häufig sei eine Nachbehandlung mit Säuren nötig. Auch gäbe es leicht entflammbare Materialien, die trotz richtig eingestellter Temperatur des Muffelofens bei einer höheren Temperatur verbrennen oder teilweise eine lokale Überhitzung erleiden, wodurch es zu Verlusten durch Verflüchtigung kommen kann. Auch durch Reaktion der Spurenelemente mit anderen Aschebestandteilen können Verluste entstehen. Schließlich treten bei manchen Aschen mitunter Schwierigkeiten auf, wenn der Veraschungsrückstand in Lösung gebracht werden soll.

Demgegenüber weist die trockene Veraschung auch erhebliche Vorteile auf. Sie kann über Nacht durchgeführt werden und erfordert keine dauernde Überwachung wie die nasse Veraschung. Sie ist mit geeigneten Geräten verhältnismäßig einfach durchzuführen und es können dabei größere Probenmengen leicht verarbeitet werden. Beträchtliche Mengen von Reagentien (Schwefelsäure, Salpetersäure usw.) können eingespart werden. Eine Einschleppung an Spurenelementen durch Reagentien ist ausgeschlossen, weshalb die Blindwerte bei der trockenen Veraschung ungleich niedriger als bei der nassen Veraschung sind. Von vielen Autoren (LYNCH; TIPTON; BUTT, NUSBAUM, GILMOUR und DIDIO und viele andere) wurde die trockene Veraschung als eine der befriedigendsten Methoden betrachtet, sofern sie sachgemäß durchgeführt wird und bei Temperaturen bis 500 Grad C keine Verluste auftreten. Allgemein wird von den Befürwortern der trockenen Veraschung empfohlen, nur getrocknetes Material zu veraschen, da hierdurch der Prozeß beschleunigt und Fehlerquellen (z.B. Verspritzen von Gewebe, Krustenbildung) vermieden werden können. Auf genaue Einhaltung der Veraschungstemperatur und auf die Zufuhr von spurenelementfreier Luft muß geachtet werden.

Bei den beschriebenen Methoden der Vorbehandlung des Materials mit Mineralsäure als sogenannte Veraschungshilfe ist zu beachten, daß dadurch das Probematerial bei der anschließenden trockenen Veraschung innig mit der Gefäßwand

in Berührung steht und so die erwähnten Adsorptionsverluste am Gefäßmaterial entstehen können. Ohne die Vorbehandlung mit Mineralsäuren liegt die Asche dagegen locker im Gefäß und hat mit dem Tiegelmaterial eine geringere Reaktionsmöglichkeit.

1.8 Vergleich zwischen trockener Veraschung, nasser Veraschung und kombinierten Methoden.

Bezogen auf bestimmte Problemstellungen wurden in einer Reihe von Arbeiten vergleichende Untersuchungen über die zweckmäßigste Art der Veraschung durchgeführt. So ergaben sich zum Beispiel bei Sn-Bestimmungen (ÜLSCHLÄGER) übereinstimmende Werte zwischen den bei nasser Veraschung mit H_2SO_4 , HNO_3 und $HClO_4$ und den bei trockener Veraschung im Muffelofen bei 500 Grad C erhaltenen Sn-Werten.

Zur Bestimmung von Co in pflanzlichen Stoffen wurden von HISCOX sechs Methoden der Veraschung vergleichsweise durchgeführt. 1.) trockene Veraschung, 2.) HNO_3 und trockene Veraschung, 3.) Naßveraschung mit H_2SO_4 , 4.) Naßveraschung mit HNO_3 und H_2SO_4 , 5.) Naßveraschung mit $HClO_4$ und HNO_3 und 6.) Naßveraschung mit HNO_3 , $HClO_4$ und H_2SO_4 .

Die besten Ergebnisse verzeichnete HISCOX mit der trockenen Veraschung und mit der nassen Veraschung mit $HClO_4$ und HNO_3 . Diese Ergebnisse konnten auch von SALTZMANN bei der Co-Bestimmung in biologischem Material bestätigt werden. Bei der Bestimmung von Blei kam HAMENCE mit der trockenen wie auch mit der nassen Veraschung zu übereinstimmenden Ergebnissen. Dies zeigt, dass bei Blei durch die trockene Veraschung keine Verluste auftreten, sofern nicht zu hohe Temperaturen angewendet werden.

Bei Cu-Bestimmung (ZEITLIN, FRODYMA und JKEDA) führte die Trockenveraschung zu streuenden Cu-Werten, wogegen mit der Naßveraschung (HNO_3 / $HClO_4$) gleichmäßige Cu-Werte erzielt wurden. Die Autoren führen diese Erscheinung nicht auf eine Verflüchtigung des Cu zurück, sondern auf die Reaktion der Asche mit dem Tiegelmaterial, wobei Cu zum Teil aus dem Porzellan in die Asche gelangt, zum anderen Teil vom

Porzellan festgehalten wird. Diese Erscheinung wurde auch von BAILEY und Mc HARGUE, und COMRIE beobachtet.

1959 wurde von GORSUCH ein neuer Weg beschritten, um die bei den verschiedenen Veraschungsmethoden auftretenden Spurenverluste an den Elementen Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sr und Zn zu untersuchen. Mit Hilfe von radioaktiven Isotopen konnten die Elemente auf Grund ihrer Strahlung nach der Veraschung direkt in der Asche bestimmt werden. Dadurch waren die Ergebnisse nicht mit den Fehlern der üblichen chemischen Extraktionsverfahren behaftet. Es wurden so nur die während der Veraschung auftretenden Spurenverluste erfasst, während die durch Geräte und Reagentien verursachten Spureneinschleppungen oder -verluste bei dieser Versuchsanordnung nicht in Erscheinung treten. Die von GORSUCH für die genannten Metalle bei trockener Veraschung wiedergefundenen Werte finden sich auszugsweise in folgender Tabelle:

VERASCHUNGS- HILFE	Temp. in ° C	gefunden in %	zurückgehalten in %	verflüchtigt od. abdestill. in %
Pb Keine	450	99	1	
	550	95	3	
	650	71-83	28-15	
H ₂ SO ₄	450	99	0	
	550	96	0,5	
	650	90	2	
HNO ₃	450	99;97	0,5; 1	
	550	97;99	2; 0	
	650	83;69	12; 19	
Mg (NO ₃) ₂	450	98;98	0,5; 0	
	550	92;94	3; 2	
	650	91;96	4; 2	
Hg Keine	550	0		100
Zn Keine	550	96	2	1,5
HNO ₃	550	97	0,5	1,5
H ₂ SO ₄	550	100	0	0,5
Mg(NO ₃) ₂	550	99	0	0,5

VERASCHUNGS- HILFE		Temp. in ° C	gefunden in %	zurückge- halten in %	verflüchtigt od. abdestill. in %
As	Keine	550	88		4
	HNO ₃	550	84		7
	H ₂ SO ₄	550	96		1,5
	Mg(NO ₃) ₂	550	99		3
Cu	Keine	550	86	14	0
	HNO ₃	550	94	2	3
	H ₂ SO ₄	550	96	0,5	0,5
	Mg(NO ₃) ₂	550	98	0,5	0
Co	Keine	550	100	0,5	0
	HNO ₃	550	96	1,5	0
	H ₂ SO ₄	550	98	0,5	0,5
	Mg(NO ₃) ₂	550	99	0	0
Ag	Keine	550	93-99	8; 1	0; 1,5
	HNO ₃	550	87	7	5
	H ₂ SO ₄		97	1	2
	Mg(NO ₃) ₂	550	100	0,5	0,5
Cd	Keine	550	91	6	6
	HNO ₃	550	76	6	13
	H ₂ SO ₄	550	92	2	5
Sb	Keine	550	96	1,5	2
	HNO ₃	550	92	1	1
	H ₂ SO ₄	550	94	0,5	3
	Mg(NO ₃) ₂	550	97	0	0
Cr	Keine	550	98	0,5	1,5
	HNO ₃	550	99	0	2
	H ₂ SO ₄	550	99	0	0,5
	Mg(NO ₃) ₂	550	92	0	4
Mo	Keine	550	99		5
	HNO ₃	550	98		1,5
	H ₂ SO ₄	550	100		1
	Mg(NO ₃) ₂	550	98		2
Fe	Keine	550	99		
	HNO ₃	550	101		
	H ₂ SO ₄	550	100		
	Mg(NO ₃) ₂	550	100		
Sr	Keine	550	97		
	Mg(NO ₃) ₂	550	100		
	HNO ₃	550	97		
	H ₂ SO ₄	550	100		

Tabelle 1: Ausschnitte aus einer Tabelle von GORSUCH über die bei der trockenen Veraschung auftretenden Spurenverluste. Die einzelnen Spalten bedeuten: gefunden in %: Nach Vollendung der Veraschung in Lösung; zurückgehalten in %: Nach dem Lösen der Asche vom Quarzgefäß zurückgehalten.

Die Werte wurden meist durch Veraschung von jeweils 2 g Kakao mit Zusatz von radioaktiven Elementen erhalten; vereinzelt wurde als organisches Material auch Polyvinylchlorid, Trockenmilch und Haar verascht. Die Veraschungsdauer betrug mindestens 16 Stunden. Die bei den verschiedenen Veraschungsmethoden auftretenden Spurenverluste wurden durch Strahlungsmessung bestimmt.

Zusätzlich sind in der Originaltabelle von GORSUCH die jeweiligen Werte der anderen Veraschungsmethoden aufgeführt. Aus der Angabe ist zu ersehen, daß selbst Arsen mittels der trockenen Veraschung bestimmt werden kann, obgleich MIDDLETON und STUCKEY die trockene Veraschung zur Bestimmung von Arsen ablehnen. Hg und Se jedoch können nicht durch die trockene Veraschung bestimmt werden; für ihre Bestimmung eignet sich die nasse Veraschung mittels HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 am besten.

Zusammenfassend kann den Versuchen von GORSUCH entnommen werden, dass die trockene Veraschung ohne Veraschungshilfe bei 550 Grad C bei den Elementen Fe, Co, Cr, Mo, Sb, Sr, und Zn zu keinen Verlusten führt. Bei Temperaturen zwischen 450 - 550 Grad C treten auch bei Blei keine Verluste auf. Bei den Elementen As, Ag, Cu (durch Adsorption) und Cd ergaben sich bei 550 Grad C mehr oder minder große Verluste, die jedoch mittels Veraschungshilfen zu reduzieren sind; nach GORSUCH ist die trockene Veraschung mit Erfolg dann anwendbar, wenn über das betreffende Probematerial bereits Erfahrungen vorliegen. Auf unbekanntes Material sollte sie erst nach vorangehender Überprüfung angewendet werden. Ähnlich wie von GORSUCH wurden auch von PIJCK, HOSTE und GILLIS vergleichende Untersuchungen mit radioaktiven Isotopen durchgeführt; bei 24-stündiger Veraschungsdauer und 400 Grad C traten bei den Elementen Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb, V und Zn keine Verluste auf.

1.9 Zusammenfassende Betrachtung der in der Literatur angegebenen Veraschungsmethoden.

Aus den geschilderten Untersuchungsergebnissen wird deutlich, dass die für den jeweiligen Fall geeignete Methode der Zerstörung organischen Materials jeweils experimentell erprobt sein muß. Eine Universalmethode für die trockene Veraschung ist nicht bekannt. (LYNCH) Es sind dabei stets die Art des zu veraschenden Materials (Eiweiß, Kohlehydrate, Fette) und die jeweiligen Spurenelemente zu berücksichtigen. (MIDDLETON und STUCKEY) . Grundsätzlich können aus den Angaben in der Literatur folgende Verfahrenshinweise gegeben werden:

Bei weniger leicht flüchtigen Elementen und beim Vorliegen eines leicht veraschbaren Materials ist die trockene Veraschung am zweckmässigsten. Bei schwierig zu veraschendem Material ist es ratsam, sich der Kombination von trockener und nasser Veraschung zu bedienen. Dieses Verfahren besitzt im Vergleich zur ausschliesslich nassen Veraschung den Vorteil, daß immer geringe Mengen von Reagentien den Proben zugesetzt werden müssen, wodurch die Verunreinigung durch diese Reagentien und damit der Blindwert niedrig gehalten werden kann. In vielen Fällen hat sich auch die Trockenveraschung mit Veraschungshilfe als günstig erwiesen.

2. EIN GERÄT ZUR TROCKENEN VERASCHUNG.

=====

2.1 Prinzipieller Aufbau des VeraschungsOfens.

Der entworfene und gebaute Ofen soll zur trockenen Veraschung von menschlichen, tierischen und pflanzlichen Geweben geeignet sein. Er soll die organische Substanz vollkommen zerstören, wobei möglichst geringe Verluste an Metallionen auftreten sollen, damit eine genaue Bestimmung von Metallionen-Konzentrationen erfolgen kann.

Zur Veraschung von biologischem Material sind Temperaturen um 500 Grad C erforderlich. Um den kontaminierten Ofen zu säubern, müssen noch höhere Temperaturen erzielbar sein, um die am Ofeninnengehäuse niedergeschlagenen Metallionenverunreinigungen wieder abdampfen zu können. Im vorliegenden Fall erlauben die verwendeten Materialien ein Aufheizen bis 750 Grad C.

Die thermische Isolierung wurde so ausgelegt, dass bei voller Leistung die Außentemperaturen des Ofens 70 Grad C nicht überschreiten.

Verluste durch Verflüchtigung der zu bestimmenden Metalle werden vermieden, wenn die empirisch festgelegte Veraschungstemperatur genau eingehalten werden kann. Die Temperatur des VeraschungsOfens muss demnach kontrollierbar, regelbar und im Veraschungsraum überall gleichmäßig hoch sein.

Zum Ablesen der im Veraschungsraum herrschenden Temperatur dient ein geeichtes Drehspulgalvanometer, das an ein in den Veraschungsraum eingeführtes ummanteltes, hochtemperaturfestes Thermoelement angeschlossen ist. Die Regelung der Temperatur übernimmt ein Temperaturregelstab, an dem die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. Für eine gleichmäßige Temperatur im Veraschungsraum sorgt eine entsprechend gleichmäßige Beheizung und eine überall gleich gute Wärmeisolierung.

Gegen das Einschleppen von Metallverunreinigungen wird

der Veraschungsraum von einem dicht abschließbaren Edelstahlgehäuse gebildet; auch alle im Veraschungsraum befindlichen Armaturen sind aus Edelstahl. Auf Grund seiner hohen chemischen und thermischen Beständigkeit werden von diesem Gehäuse weder die während der Veraschung entstehenden Dämpfe und Gase adsorbiert oder gebunden, noch Metallionenverunreinigungen von dort abgegeben. Das Edelstahlgehäuse kann auch mechanisch gereinigt werden, wenn ausnahmsweise bei der Veraschung organisches Material verspritzt wurde. Das dichte Verschließen des Veraschungsraumes bietet einen Schutz gegen Verunreinigungen von außen.

Der zur Zerstörung organischer Substanzen erforderliche Sauerstoff kann über ein beheiztes Rohr geregelt in den Veraschungsraum eingeleitet werden, wobei durch eine spezielle Anordnung für eine gleichmäßige Verteilung des einströmenden Gases gesorgt wird. Im Falle schwer zu veraschender Proben ist so die Zuführung reinen Sauerstoffes möglich; im Falle sehr leicht zu veraschender Substanzen (z.B. Holz), bei denen die Gefahr lokaler Überhitzung besteht, die Zuführung eines Gemisches von Sauerstoff und inerten Gasen (z.B. Luft). Auf diese Weise können auch besonders reine Gasgemische zur Veraschung verwendet werden.

Die während der trockenen Veraschung entstehenden Dämpfe und Gase werden mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und außerhalb des Ofens gekühlt; der flüssige Niederschlag kann aufgefangen werden. Durch das Abpumpen der Dämpfe und Gase entsteht im Innenraum ein Unterdruck, der sowohl den Trockenvorgang (Abpumpen des Wasserdampfes) als auch die Veraschung (Abpumpen der thermischen Abbauprodukte) beschleunigt. Die entstehenden thermischen Abbauprodukte verlassen sofort den Veraschungsraum und können somit nicht zu störenden Reaktionen führen. Ausserdem wird durch die Absaugung der bei der trockenen Veraschung auftretende unangenehme Geruch verhindert.

2.2 Beschreibung des Veraschungssofens.

Der Veraschungssofen besteht aus dem Veraschungsraum, der Heizung, der Isolierung, dem Außenkasten mit Türe, der Temperaturregelung, dem Ablesegerät für die Innentemperatur und der Absaugung.



Abbildung 1:

Ansicht des Veraschungssofens mit geschlossener Türe von schräg vorne.

Auf der rechten Seite ist deutlich der Exzenter-Türverschluß zu sehen; unter dem Kasten auf der linken Seite der Türe sind die Anschlüsse für die Verbrennung untergebracht.

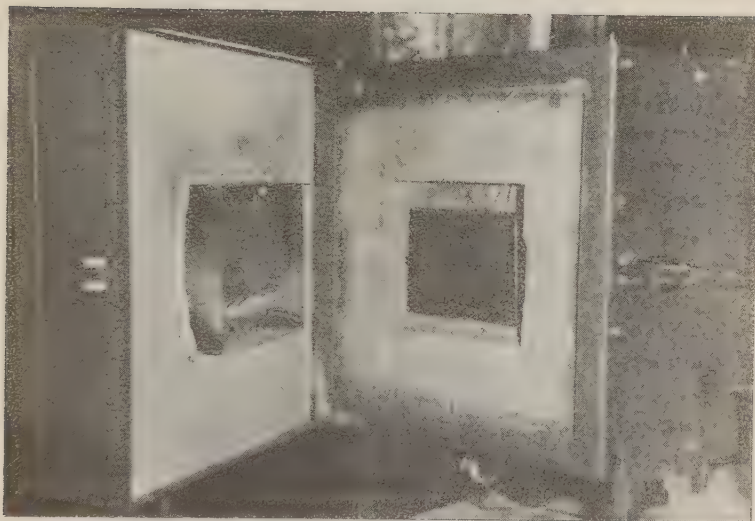


Abbildung 2:

Ansicht des VeraschungsOfens bei geöffneter Türe von schräg vorne.

An der Türinnenfläche ist der Edelstahlkasten mit den Keramik - Rillenheizkörpern der Türheizung zu erkennen. Über den Kasten ist zur Abdichtung eine Asbestschnur gelegt. In der Isolierung des Ofens ist die Aussparung für den Türheizkasten zu sehen, in die dieser beim Schließen der Türe eingreift. Das den Veraschungsraum bildende Edelstahlgehäuse ist mit dem aufgeschraubten Deckel verschlossen.

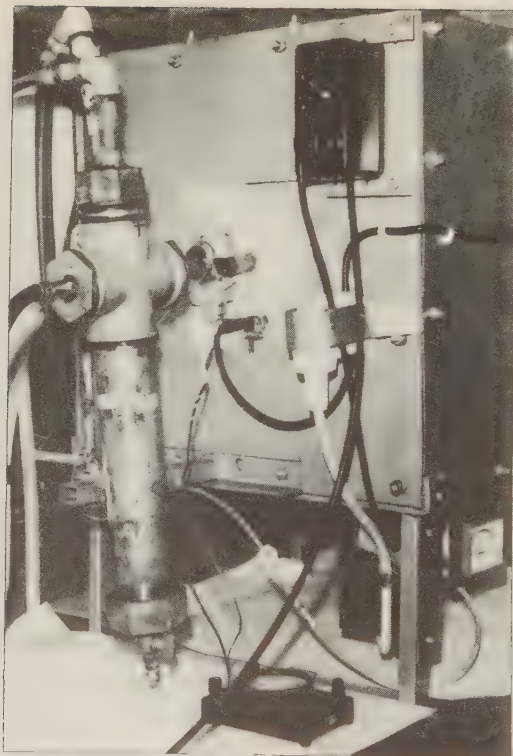


Abbildung 3:

Ansicht des Veraschungs-ofens von schräg rückwärts.

Aus der Ofenrückwand ragt in der Mitte das Abzugsrohr, in das das ummantelte Thermoelement eingelötet ist. An das Abzugsrohr ist die Kühlfalle angeschlossen, an der sich unten der Ablasshahn für die niedergeschlagenen Veraschungsdämpfe befindet. Oben sind die 2 Leitungswasseranschlüsse für die Kühlfalle; der Schlauch an der linken Seite führt zur Wasserstrahlpumpe. Vom Abzugsrohr teilweise verdeckt ist das Gehäuse des Temperaturregelstabes mit dem Einstellknopf für die Innenraumtemperatur zu erkennen. Unter dem Absaugrohr ist das Gaszuleitungsrohr zu sehen. Die aus dem Gaszuleitungsrohr kommenden beiden Drähte dienen mit dem am Boden stehenden Instrument zur Kontrolle der Temperaturkonstanz im Veraschungsraum. Rechts oben ist an der Ofenrückwand der Zeitschalter angebracht. Am rechten unteren Bildrand ist das Ablesegerät für die Innenraumtemperatur am Ofenuntersatz befestigt.

2.21 Der Veraschungsraum.

Der Veraschungsraum ist 290 mm tief, 130 mm breit und 80 mm hoch; er läßt sich durch eine aufschraubbare Fronttüre verschließen. Seine Wandungen bestehen aus Edelstahlblech (austenitisches Chrom-Nickel-Molybdän-Stahlblech mit Titanzusatz, 1 mm stark, der Werkstoffnummer 4571, Firma Witten-Stahl A.G.). Dieses bis zu 1050 Grad C temperaturfeste Material ist nicht hochglanzpolierfähig und nicht magnetisierbar; es besitzt bei 20 Grad C eine Wärmeleitfähigkeit von $0.035 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}}$ und im Bereich bis zu 500 Grad C die geringe Wärmeausdehnung von rund $18 \cdot \frac{\text{m}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6}$; das bedeutet; das gesamte Veraschungsgehäuse dehnt sich bei Erwärmung auf 500 Grad C um etwa 1% aus.

Das Blech hat eine besonders gute Widerstandsfähigkeit gegen allgemeine chemische Beanspruchung. Es wird z.B. von rauchender Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure, schwefliger Säure und der wässrigen Lösung einer Kalilauge nicht angegriffen. Nähere Angaben über das verwendete Stahlblech sind aus den Beständigkeitstafeln der Firma Witten-Stahl A.G. ersichtlich. Auf Grund dieser hohen chemischen Beständigkeit verhält sich der V₄A-Stahl beim Veraschungsvorgang neutral, das heißt, es kann nicht zu störenden Reaktionen des Versuchsmaterials mit dem Gehäuse kommen.

Die Form des Innengehäuses war durch ein Schamotte-Rohr mit abgerundetem rechteckigem Querschnitt festgelegt, in dem die Heizwicklung untergebracht ist. In diese Form wurde das Blech mit einer Abkantmaschine gebogen wie sie im Klempnerhandwerk üblich ist; eine maschinelle Zurichtung war bei der Härte dieses V₄A - Materials notwendig.

Die Nähte des Gehäuses wurden unter Schutzgas mit Zusatzwerkstoff (Werkstoffnummer 4581) verschweißt, wodurch saubere, dichte und lunkerfreie Schweißnähte entstanden, die in gleicher Weise wie das V₄A - Blech be-

ständig sind.

Vorne ist das Innengehäuse mit einem aufschraubbaren Deckel verschließbar. Dieser Deckel wurde aus einem Winkelstahlrahmen und einem Blech gleichen Materials angefertigt. Als Widerlager für den Deckel und zur Stabilisation des Innenkastens wurde am Vorderrand des Innengehäuses ein aus Winkelstahl bestehender Rahmen aufgeschweißt. Dieser Rahmen wurde mit feststehenden Schraubenbolzen (V₄A) versehen, über die der Deckel auf das Gehäuse aufgesteckt werden kann; die senkrechten Flächen des Innenrahmens werden dabei von der waagrechten Rahmenfläche des Deckels überlappt.

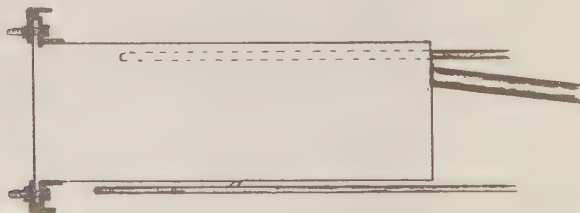


Abbildung 4: Veraschungsgehäuse und Deckel im Längsschnitt. Auf der Rückseite befinden sich das Schutzrohr, das nach unten geneigte Absaugrohr und unten die Gaszuführung.

In den Innenwinkel des Deckels ist eine Asbestschnur mit hitzebeständiger Masse eingeklebt. Dadurch wird der beim Aufschrauben des Deckels entstehende Anpreßdruck verteilt und es wird eine genügende Abdichtung erzielt.

Der Deckel kann mit einem eigens dazu gefertigten Steckschlüssel bei jeder Temperatur mühelos angebracht oder entfernt werden, wozu am Unterrand des Deckels zwei Laschen aufgeschweißt sind. Von der Rückseite des Innengehäuses ragt rechts oben ein aus V₄A - Stahl bestehendes Schutzrohr (i.Ø 10 mm) 200 mm weit in den Innenraum hinein, das mit der Rückwand schutzgasverschweißt ist und zur Aufnahme des Temperaturregelstabes dient.

Weiter ist an der Rückwand in der oberen Mitte ein halbkreisförmiges Loch mit einem Durchmesser von 18 mm; hier setzt das unter Schutzgas angeschweißte Abzugsrohr an, das etwa 10 Grad nach unten geneigt ist. Der durch die Halbkreisform des Loches entstehende Steg verhindert einen Rückfluß von kondensierten Veraschungsstäufen. Das Abzugsrohr ist ebenfalls aus V₄A - Stahl gefertigt und hat bei einer Länge von 300 mm einen Innendurchmesser von 18 mm.

2.22 Die Gaszuführung.

In das Innengehäuse kann ein beliebiges Gas eingeleitet werden. Zum Einleiten wird ein Stahlrohr verwendet (Werkstoffnummer 4571) mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 900 mm. Zur Erwärmung des Gasstromes auf etwa Innenraumtemperatur wird das Rohr in Schlangenwindungen am Boden des Innenkastens innerhalb des von der Muffel beheizten Raumes geführt. Das Rohr endet an einem 10 mm weiten Loch in der Mitte der Bodenplatte, wo es mit dem Innengehäuse verschweißt ist. Bei der Führung des Rohres mußte darauf geachtet werden, daß es ganz dicht an der Unterseite des Innenraumes zu liegen kam, damit der durch die Maße der Muffel begrenzte heizbare Raum möglichst gut ausgenutzt wurde.

2.23 Das Probenblett

Zum Einschieben der Veraschungsgefäße in den Ofeninnenraum wurde ein Blett angefertigt. Es besteht ebenso wie das Innengehäuse aus dem gleichen nichtrostenden säure- und hitzebeständigen Edelstahlblech (Werkstoff-Nr. 4571) und hat an der Unterseite vier 7 mm hohe Füße. Die Bodenfläche des Blettts ist durchlöchert. Die Anzahl der Löcher nimmt von der Mitte nach aussen zu, wodurch das unterhalb des Blettts einströmende Gas im Veraschungs-

raum gleichmässig verteilt wird. Zum Herausnehmen des heißen Tablettts dient der gleiche Steckschlüssel, der auch zur Entfernung des Deckels am Innengehäuse verwendet wird und der in zwei Laschen eingreift, die an der Vorderkante des Tablettts angeschweißt sind.

2.24 Die Beheizung.

Die Beheizung des Edelstahlgehäuses erfolgt über eine elektrische Heizmuffel. Sie ist von der Firma Linn - Industrieofenbau Hersbruck bei Nürnberg - fertig zu beziehen und besteht aus einem temperaturwechselbeständigen, hochfeuerfesten Schamotterohr von etwa abgerundetem, rechteckigem Querschnitt, das nach hinten von einem Deckel aus Schamotte abgeschlossen wird. Um dieses Rohr sind Heizwiderstände aus Kanthal - Draht ringförmig angeordnet und mit keramischer Masse fest eingebettet. Die Heizleistung beträgt bei 220 Volt 2 Kilowatt. Der beheizbare Raum, innerhalb dessen der Innenkasten und das Rohr zur Vorwärmung des Gasstromes untergebracht sind, ist 140 mm breit, 100 mm hoch und 220 mm tief. Durch die Lage der Heizwicklung werden $\frac{2}{3}$ des Innengehäuses von der Muffel beheizt. Der vordere Teil des Veraschungsraumes wird von einer Zusatzheizung erwärmt, die an der Tür befestigt ist und später beschrieben wird.

Nach rückwärts verlassen die Muffel an ihrer oberen Aussenfläche die beiden elektrischen Zuleitungsdrähte, die mit Keramikperlen isoliert sind.

Nach Angaben der Lieferfirma ist die Muffel im Dauerbetrieb für Temperaturen bis zu 1100 Grad C geeignet. Auch eine kurzfristige Erhitzung auf 1300 Grad C wird vom Material ohne Schäden ausgehalten. Da in dem gebauten Veraschungsapparat nur Temperaturen bis zu höchstens 750 Grad C benötigt werden, und ausserdem die Heizwicklung durch den Einbau des Innengehäuses vor aggressiven Dämpfen und Gasen geschützt ist, kann mit einer langen Lebensdauer der

Heizwicklungen gerechnet werden.

2.25 Die Wärmeabschirmung.

Die Wärmeabschirmung wurde auf Innenraumtemperaturen im Dauerbetrieb bis zu 600 Grad C ausgelegt, da bei der trockenen Veraschung keine höheren Temperaturen erforderlich sind. Für diesen Temperaturbereich bot sich als geeignetes Wärmeisoliermaterial Diatomit-Steine an. Diese Steine sind leicht zu verarbeiten, beständig gegen Wasser, Dampf, Gase und Säuren. Sie sind bis zu einer Höchsttemperatur von 950 Grad C verwendbar und relativ leicht (spezifisches Gewicht $450 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$), wodurch das Gesamtgewicht des Veraschungsofens in erträglichen Grenzen gehalten werden konnte.

Die Isolierfähigkeit der Steine ist für den geforderten Temperaturbereich bis zu 600 Grad C völlig ausreichend. Sie besitzen bei den angegebenen mittleren Temperaturen folgende Wärmeleitzahlen:

mittlere Temperatur in °C:	100	200	400	600
Wärmeleitzahlen in $\frac{\text{kcal}}{\text{m h}^\circ\text{C}}$:	0,092	0,100	0,120	0,145

Tabelle 2: Wärmeleitzahlen der Diatomit-Steine.

Nach Angaben der Herstellerfirma (Grünzweig und Hartmann A.G. - Ludwigshafen am Rhein) erhitzt sich bei einer Innentemperatur von 600 Grad C und einer Schichtdicke von ca. 150 mm (2 Steine) auch bei tagelanger Laufzeit die Aussenseite auf höchstens 70 Grad C. Dies konnte bei unserem Ofen experimentell bestätigt werden.

2.26 Der Außenkasten.

Die Steine wurden in einen aus Winkleisen und quadratischen Blechen (500 x 500 mm) gefertigten Außenkasten im Verband eingemauert. Die Mauerung wurde mit einem temperaturbeständigen und ebenfalls gut wärmeisolierenden Diatomit-Mörtel durchgeführt. Für die Heizmuffel wurde ein Raum von 330 x 210 x 200 mm freigelassen, der von vorne zugänglich ist. Die Rückwand der Isolierschicht wurde mit Steinbohrern (Widia-Bohrer) entsprechend den Abgängen des Edelstahlgehäuses durchbohrt; es durchziehen Abzugsrohr, Schutzrohr für den Temperaturregler, Gaszuleitungsrohr und elektrische Zuleitungen die Isolierschicht nach rückwärts und gelangen an der Hinterseite des Ofens ins Freie.

Für den Bau des Ofen-Außengehäuses wurden Winkleisen (40x40x4 mm) und Eisenbleche verwendet. Sie wurden zu einem kubischen Rahmen der Abmessungen 500 x 500 x 500 mm verschweißt. Die Seitenbleche sind mit dem Eisenrahmen verschraubt. Das Blech an der Rückseite ist im Zentrum in einer Fläche von 180 x 190 mm ausgeschnitten. Hier gelangen die Abgänge des Innengehäuses heraus. Der Hohlraum zwischen der Heizmuffel und der Diatomit - Isolierung ist mit Asbestlagen und Asbeststricken ausgefüllt.

2.27 Die Ofentüre.

Die vordere Öffnung des Außenkastens ist durch eine Türe verschließbar. Die Türe hat die Ausmaße 150 x 510 x 510 mm; sie wurde ebenfalls aus Winkleisen und Eisenblechen gefertigt und mit einer 150 mm dicken Schicht aus Diatomit-Steinen ausgemauert. Die Türe wird von einem an der linken Seite festgeschraubten, über die ganze Höhe des Ofenlaufenden Scharnierband geführt. Beim Schließen der Tür wird der Rahmen des Ofengehäuses von dem Innenrahmen des Türkastens überlappt. Da zwischen den Diatomitsteinen des

Türkastens und denen des Ofens bei geschlossener Türe ein Restspalt von ca. 3 mm bestand und es hier zu einer unerwünschten Luftzirkulation kam, wurde eine 4 mm starke Asbestplatte mit hitzebeständiger Klebmasse eingeklebt.

Rechts an der Vorderfläche der Tür wurde ein Türgriff aufgeschweißt.

Für ein festes Schließen der Türe sorgt ein Schnappverschluß (s. Abb. 1). Durch diesen Exzenter-Verschluß ist der Anpreßdruck der Türe veränderlich, wodurch die auf die Innenfläche des Türrahmens aufgeklebte 4 mm starke Asbestplatte dicht auf den Ofenrahmen aufgepreßt werden kann. Es erfolgt hier kein wesentlicher Wärmeverlust, was daran zu ersehen ist, dass sich das Aussengehäuse im Bereich des Türspalts nicht merkbar stärker erwärmt.

2.28 Die Türheizung.

Das vordere Drittel des Edelstahlgehäuses wird durch die Muffel nicht ausreichend beheizt, weshalb an der Türe eine zusätzliche Heizvorrichtung angebracht worden ist. An der Türinnenfläche wurde aus V₄A - Blech ein Kasten mit zwei die Türe durchsetzenden 150 mm langen Schrauben (4 mm Ø) befestigt. Er ist in seinen Abmessungen der Öffnung in der Diatomit-Isolierung angepasst, in der der Veraschungsraum liegt (vergl. Abb. 2). Die Seitenwände des Kastens greifen etwa 5 cm in diese Öffnung hinein, wodurch ein stärkerer Wärmeabtransport durch Luftkonvektion verhindert wird. Der Kasten trägt in seinem Innern zwei keramische Rillenheizkörper, die von eingeschnittenen und hochgebogenen Laschen gehalten werden und in die eine Heizspirale eingezogen ist. Die Stromzuführungen zu der Heizspirale durchziehen den Edelstahlkasten und das äußere Türblech in isolierenden Keramikkörpern. Die beschriebene Heizspirale ist parallel zur Heizwicklung der

Muffel geschaltet und liegt damit an der Netzspannung.

2.29 Die Absaugung.

Die bei der trockenen Veraschung entstehenden thermischen Abbauprodukte werden mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die Dämpfe und Gase werden nach Durchlaufen des 300 mm. langen, etwa 10 Grad nach unten geneigten Abzugsrohrs mit einer von Leitungswasser durchflossenen Kühlfalle gekühlt, der dabei entstehende flüssige Niederschlag wird in einem Tropfbehälter aufgefangen. Dieser Behälter besteht aus einem 300 mm langen, galvanisierten Wasserrohr (2 Zoll), an dessen unterem Ende in die Verschlusskappe ein Entleerungshahn aus Messing ($\frac{1}{2}$ Zoll) eingelötet ist (Castolin 1020 F). Die Kühlvorrichtung ist in Form eines U-Rohres ($\frac{1}{2}$ Zoll) in den Abtropfbehälter eingeschraubt. Die U-Schenkel sind mit einem Eisensteg verbunden, der senkrecht zur Abzugsrichtung steht, sodass es nicht zum unmittelbaren Durchstrom der Abzugsgase zur Wasserstrahlpumpe kommen kann. Der Wasserstrom durch das Kühl-U-Rohr versorgt gleichzeitig, über Gummidruckschläuche verbunden, die Wasserstrahlpumpe.

Im Falle eines Versagens der Wasserstrahlpumpe (z.B. durch Absinken des Wasserdruckes) und eines damit verbundenen Wasserrückstromes genügt das Volumen des Abtropfbehälters zum Auffangen der Wassermenge aus dem Schlauchverbindungsstück von der Pumpe zum Abzugsrohr. Ausserdem ist eine zusätzliche Absicherung durch ein Rückschlagventil in der Wasserstrahlpumpe gewährleistet.

Die gesamte Abzugsvorrichtung ist mit dem Ofengehäuse durch ein verschweißtes Vierkantrohr fest verbunden.

2.210 Die Temperaturregelung.

Für die Temperaturregelung wurde ein Präzisions-Stabtemperaturregler (Typ 726) der Firma Eberle & Co. Elektro GmbH, Nürnberg verwendet. Dieser Stabtemperaturregler ist ein kräftig gebautes Schaltgerät, welches sich für die Regelung von Temperaturen bis zu 600 Grad C eignet und Spitzentemperaturen bis zu 850 Grad C verträgt. Er besteht aus dem Fühlstab und dem Reglerkopf. Im Reglerkopf aus Grauguß sind die gesamten Schalt- und Einstellorgane untergebracht; die Einstellung des Sollwertes erfolgt durch Drehen eines Einstellknopfes. Für die Anschlußleitung ist eine Kabelendverschraubung, sowie eine zusätzliche Anschlußklemme für Nullung bzw. Erdung vorgesehen. Da der Regler in ein mehr oder minder aggressives Medium (thermische Abbauprodukte) eingelassen wurde, war ein zusätzliches Schutzrohr (V₄A) erforderlich, da der Reglerkopf nicht druck- und flüssigkeitsdicht mit dem Fühlstab verbunden ist. Der Regler wird in das mit dem Veraschungsgehäuse verschweißte Schutzrohr eingeführt und an der Aufsteckvorrichtung arretiert. Er schaltet laut Angabe der Firma innerhalb einer maximalen Grenze von ± 5 Grad C und wurde nach unseren Angaben auf die Temperaturen von 150 und 450 Grad C eingeeicht; für diese Temperaturen sind am Einstellknopf deutlich erkennbare Marken eingraviert.

Da die Schaltkontakte des Reglers schleichend arbeiten, ist das direkte Ein- und Ausschalten der Heizung durch einen Schütz, wegen dessen hoher Induktivität nicht möglich. Deshalb wurde ein Quecksilber - Verzögerungsrelais (220 Volt, 50 Herz, 5 sec. Verzögerung) zwischengeschaltet.

2.211 Die elektrische Schaltung.

Die elektrische Anlage wird über die Netzspannung (220 Volt) versorgt. Im Heizstromkreis liegen die Heizmuffel und die Türheizung parallel. Ein Thermoschalter (Präzisions-Stabtemperaturregler) unterbricht den Heizstromkreis nach Erreichen der eingestellten Temperatur über ein Stärkstrom-Verzögerungsrelais und schaltet den Heizstrom nach Absinken der Innenraumtemperatur um 5 Grad C wieder ein. In dem Heizkreis liegt ein Schaltgerät, das in regelbarer Weise etwa alle 2 Minuten, den Stromkreis je nach Schaltstufe verschieden lang unterbricht, sodass im zeitlichen Mittel die Heizung auf einen Bruchteil der vollen Leistung reduziert wird. Experimentell hat sich herausgestellt, dass der Zeitschalter unbedingt in den Stromkreis eingesetzt werden musste, da es sonst beim Aufheizen zum Überschießen der Temperatur über den gewünschten Punkt kam. Alle metallenen Teile des Ofens sind geerdet.

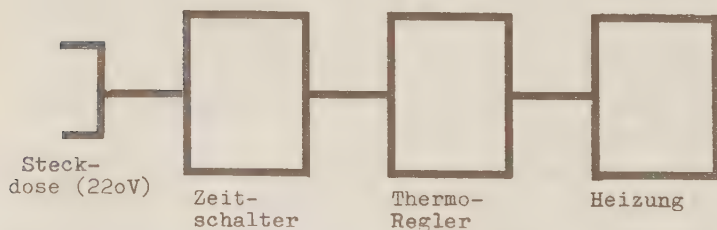


Abbildung 5: Blockschaltbild.

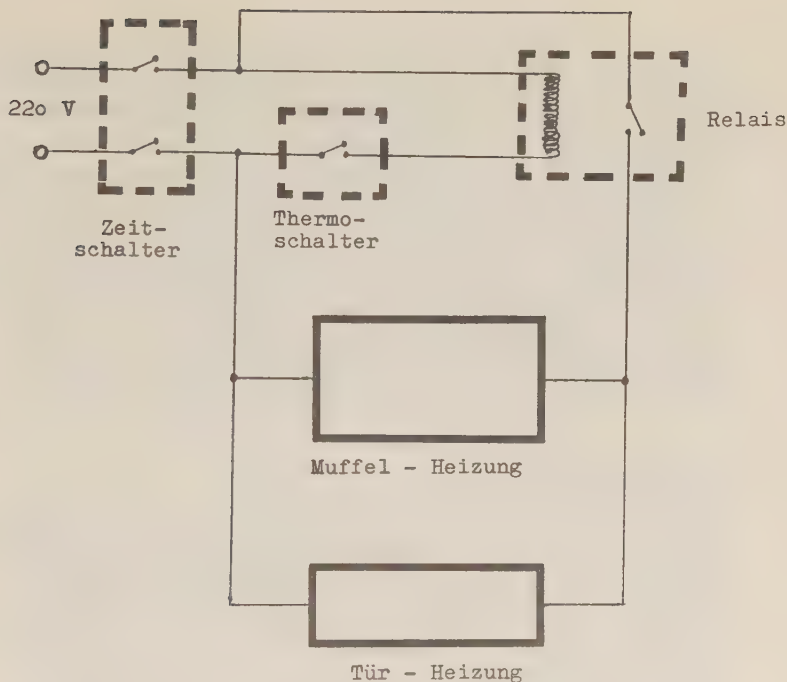


Abbildung 6: Schaltbild mit elektrischen Symbolen.

2.212 Die Vorrichtung zum Messen der Temperatur.

Zur Temperaturkontrolle ist ein Thermoelement aus Eisen-Konstantan (Thermocoax; Typ 2 F K Ac 20, 1000 mm Meßstelle Ti) der Firma Philipps etwa 180 mm in den Ofeninnenraum eingebaut. Das Thermoelement ist mit rostfreiem Stahl ummantelt und durch das Absaugrohr eingeführt, mit dem es hart verlötet (Castolin 1020F) ist. Außerhalb des Ofens ist sowohl der Fe-Leiter, als auch der Konstantanleiter mit je einem Kupferdraht verlötet. Diese beiden Lötstellen sind in einem mit Leitungswasser gekühlten Kupferrohr isoliert eingebettet, wodurch die thermoelektrischen Vergleichslötstellen auf etwa konstanter Temperatur (Leitungswassertemperatur: etwa 10 Grad C) liegen. Die entstehende Thermo-Spannung

(1 Grad C Temperaturdifferenz entspricht 56 Mikrovolt) wird mit einem Drehspulgalvanometer (Firma Gossen; Innenwiderstand 90 Ohm) gemessen, das unter dem Ofen in senkrechter Lage befestigt ist. Der Widerstand von Thermo- element und Kupferleitungen ist auf 10 Ohm abgeglichen. Das Drehspulinstrument ist für ein Fe-Konstantan-Thermo- element von 10 Ohm Widerstand nach DIN 43710 geeicht. Es trägt eine Spiegelskala, die in Grad Celsius (10 Grad C - 500 Grad C Vollausschlag) geeicht ist, sodass die Temperatur direkt abgelesen werden kann; zum genauen Ab- lesen besitzt es einen Messerrohr - Zeiger.

2.213 Der Ofenuntersatz.

Der gesamte Ofen wurde auf ein Gestell aus Vierkantrohren und Bandeisen gesetzt. Dieser Untersatz dient der Unter- bringung der elektrischen Schaltgeräte und des Ablese- gerätes (Drehspulgalvanometer) für die Innenraumtemperatur. Der Untersatz ist abnehmbar.

Zum Rostschutz und als Grundierung wurden alle sicht- baren Flächen des Ofens mit roter Bleimennige vorge- strichen und mit silbergrauer Hammerschlagfarbe (Wiedo- loid) überspritzt.

2.3 Versuche mit dem gebauten Veraschungssofen.

In den ersten Versuchen wurde der Ofen direkt vom Netz ohne Zwischenschalten des beschriebenen Zeitschalters betrieben. Dabei stellte sich heraus, dass die am Temperaturregler eingestellte Grenztemperatur im Innenraum des Ofens wesentlich überschritten wurde (bis zu 80 Grad C). Dies war dadurch bedingt, dass die Heizwicklungen bis zu dem Zeitpunkt mit voller Leistung arbeiteten, an dem die eingestellte Innentemperatur erreicht war und über das Relais die Heizung ausgeschaltet wurde. Die in dieser Zeit zugeführte Wärmemenge, die in der Heizmuffel und im Wärmeisolierungsmaterial gespeichert war, genügte auch nach Ausschalten der Heizung noch zu einem weiteren, starken Ansteigen der Temperatur. Durch Zwischenschaltung des Zeitschalters wird die im Mittel je Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge reduziert. Es kommt dadurch zum langsameren Ansteigen der Temperatur und nicht zur Ausbildung des beschriebenen Wärmestaus, sodass nach Erreichen der eingestellten Grenztemperatur und Abschalten der Heizung sich Abfluß der Wärme durch die Isolierung und Nachfluß der Wärme die Waage halten und die Temperatur nicht weiter ansteigt.

Die Güte der Wärmeisolierung unseres Veraschungssofens ist daraus zu ersehen, dass auch bei tagelanger Laufzeit mit hoher Leistung (500 Grad C) die Außentemperatur des Ofens auch an kritischen Stellen, wie dem Türspalt, 70 Grad C nicht überschritt.

Bei trockener Veraschung ohne Absaugung sind die auftretenden Gerüche meist sehr unangenehm. Bei unserem Ofen treten derartige Gerüche auch unter besonders kritischen Bedingungen nicht auf, wie sich bei einem Versuch herausstellte, bei dem eine Menge von mehr als 250 Gramm fauliger Leber in einem Arbeitsgang verascht wurde. Selbst dicht neben dem Ofen und auch im Auslauf der Wasserstrahlpumpe war kein unangenehmer Geruch wahr-

zunehmen.

Mit dem gebauten Veraschungs-ofen ist es möglich, organische Substanzen vollkommen zu zerstören. Dies konnte experimentell für menschliche Leber, Niere, Muskel, Nabelschnur und Blut gezeigt werden. Die untersuchten Proben hatten ein Gewicht zwischen 5 und über 250 g und wurden im Ofen etwa zwei Stunden bei 150 Grad C getrocknet (Blut etwas länger) und 6 - 10 Stunden bei 450 Grad C - 500 Grad C verascht. Anschließend wurde der Rückstand in H_2SO_4 aufgenommen und im Sandbad die H_2SO_4 weitgehend abgedampft. Dabei trat keine Braun- oder Schwarzverfärbung ein, wie sie für nicht vollständige Veraschung typisch ist. Auch bei Aufnahmen des Veraschungsrückstandes in $\frac{n}{10}$ HCl und anschließender polarographischer Untersuchung traten nur Oszillationen normaler Größe im Polarogramm auf. Übermäßige Oszillationen, wie sie bei der Anwesenheit einer großen Menge von Fremdionen auftreten, konnten nicht festgestellt werden.

Vergleichende Versuche mit einem mit Schamotte ausgekleideten innenbeheizten BBC - Muffelofen ergaben im Vergleich zu unserem Ofen wesentlich längere Trocknungs- und Veraschungszeiten. Im BBC Ofen wurden Teile einer Nabelschnur und Muskelstücke 19 Stunden bei 120 Grad C getrocknet. Erst nach einer Veraschungszeit von 26 Stunden war bei 450 Grad C die Veraschung vollständig. In einem weiteren Versuch wurden mehrere Proben einer Meerschweinchenleber (Probenfeuchtgewicht zwischen 15-20 g) 25 Stunden bei 130 Grad C getrocknet. Nach anschließend 24-stündiger Veraschungsdauer bei 450 Grad C waren die Leberstücke noch nicht vollständig verascht, wie die Kontrolle durch Nachveraschen mit H_2SO_4 ergab. Erst nach 45 Stunden (450 Grad C) war die organische Substanz vollkommen zerstört.

Im Gegensatz hierzu waren in unserem Ofen Leber- und Nierenproben nach einer Trocknungszeit von 4 Stunden

bei 150 Grad C und einer Veraschungsdauer von 9 Stunden bei 450 Grad C vollständig verascht.

Die Tauglichkeit des Ofens zur Bestimmung von Metallionen wurde an Hand eines Vergiftungsfalles mit Zn geprüft. Gewebeteile von Leber und Niere wurden nach einer Trocknungszeit von 4 Stunden bei 150 Grad C und einer Veraschungsdauer von 9 Stunden bei 450 Grad C auf ihren Zn-Gehalt untersucht. Zum Vergleich wurden Gewebeteile von Leber und Niere nach der von WEINIG angegebenen Methode mit HNO_3 , HClO_4 naß verascht. Die anschließende polarographische Bestimmung des Zn-Gehaltes ergab folgende Werte:

Probengewicht	Veraschungsart	Gefundene Zn-Menge	Zn-Konzentration
4.6 g Niere	trocken	37 γ	0.8 mg %
4.3 g Niere	naß	30 γ	0.7 mg %
7.0 g Leber	trocken	126 γ	1,8 mg %
6.8 g Leber	naß	130 γ	1.9 mg %

Tabelle 3: Vergleich zwischen trockener und nasser Veraschung zur Bestimmung von Zink in Leber und Niere.

Die Werte stimmen gut überein.

Die geringfügigen Unterschiede liegen innerhalb der Fehlerbreite der verwendeten polarographischen Methode.

2.4 Diskussion der Eigenschaften und Anwendbarkeit des gebauten VeraschungsOfens.

Mit dem gebauten, thermostatierten Ofen können trockene Veraschungen durchgeführt werden. Dieses Verfahren hat allgemein gegenüber der naßen Veraschung und der trockenen Veraschung mit Veraschungshilfe den Vorteil, daß keine Reagentien verwendet werden müssen. Dadurch besteht nicht die Gefahr der Verunreinigung der Proben durch Chemikalien, wie sie insbesondere bei der Untersuchung geringster Metallspuren Schwierigkeiten bereitet. Auch treten keine unangenehmen Säuredämpfe auf, die das Experimentieren erschweren und auf die Dauer zu ausge dehnten Zerstörungen in den Labors führen.

Den beschriebenen Versuchen kann entnommen werden, daß mit dem gebauten VeraschungsOfen eine vollständige Zerstörung organischer Substanzen bereits bei 450 Grad C möglich ist; die Dauer der Veraschung beträgt bei dieser Temperatur etwa 6 bis 10 Stunden. Dies gilt auch für die Veraschung besonders eiweißreicher Substanzen, die sich erfahrungsgemäss und nach den Angaben in der Literatur besonders schwierig trocken veraschen lassen. Die relativ niedrige Temperatur von 450 Grad C entspricht den allgemeinen Forderungen an die trockene Veraschung, denn bei diesen Temperaturen wird eine Verflüchtigung von Metallionen weitgehend vermieden. Vergleichsweise wird von den meisten anderen Autoren eine Veraschungstemperatur von 500 bis 550 Grad C empfohlen.

In einzelnen Fällen ist in der Literatur (TIPTON; EGGLETON) auch eine Veraschung von tierischem und menschlichem Gewebe bei 450 Grad C beschrieben, jedoch sind hier Trocknungszeiten von 24 Stunden und Veraschungszeiten von 24 bis 36 Stunden angegeben.

Der Grund für die niedrige Temperatur, bzw. relativ kurze Veraschungsdauer in unserem Ofen dürfte in der Ab-

saugung des Ofeninnenraumes mit einer Wasserstrahlpumpe zu suchen sein, wodurch bei der vorausgehenden Trocknung bei etwa 150 Grad C für ca. 2 bis 6 Stunden die Wasserdämpfe und bei der anschließenden Veraschung die thermischen Abbauprodukte sofort aus dem Veraschungsraum entfernt werden. Dadurch kann die Trocknung bzw. Veraschung ohne Behinderung durch eine über dem Veraschungsgut liegende Dampfatosphäre ablaufen und die Oxydation durch die ständig zugeführte Frischluft rasch vonstatten gehen.

Die Überlegenheit eines Veraschungs-ofens mit Absaugung gegenüber einem normalen, temperaturgeregelten Muffel-ofen konnte von uns durch vergleichende Untersuchungen mit Leber- und Nierengeweben experimentell gesichert werden. Es zeigte sich in den beschriebenen Versuchen eine deutliche Verringerung der Veraschungszeiten, beziehungsweise Temperaturen durch die Absaugung.

Weiter hat die Absaugung den Vorteil, dass die Abbauprodukte nicht mit der Wand des Veraschungs-ofens reagieren können, wodurch eine Verschmutzung des Ofens vermieden wird, sodass die Gefahr von Memory - Effekten klein gehalten ist. Ausserdem wird durch die Absaugung der unangenehme Geruch völlig vermieden, der sonst bei trockener Veraschung auftritt. Der Innenraum des Veraschungs-ofens besteht aus einem nahtlos verschweißten Edelstahlgehäuse (V₄A-Stahl). Dieses bis 1050 Grad C temperaturbeständige Material zeichnet sich neben großer mechanischer Festigkeit durch hohe Beständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien aus, besitzt auch in heißem Zustand eine geringe Affinität zu Metallionen und gibt keine Ionen ab. Durch diese Eigenschaften verhält sich der Innenraum neutral gegenüber den thermischen Abbauprodukten. Ist der Ofeninnenraum durch besondere Umstände (Umschütten von Proben im Ofen, Veraschen von besonders stark metallionen-haltigem Material, z.B. bei Vergiftungen) möglicherweise verunreinigt, so kann er durch Aufheizen auf 750 Grad C von Verunreinigungen

gesäubert werden. Auch ist eine mechanische Reinigung des Edelstahlgehäuses möglich. Durch den dichten Abschluß des Innenraumes mit dem aufschraubbaren Deckel wird eine Spureneinschleppung von außen vermieden.

In den Veraschungsraum kann über ein Edelstahlrohr ein beliebiges Gasgemisch geregelt eingeleitet werden, das automatisch vorgewärmt wird. Bei besonders schwierig zu veraschenden, z.B. sehr eiweißhaltigen Substanzen wäre dabei an die Zuführung reinen Sauerstoffes zu denken. Im Falle sehr leicht oxydierbarer kohlehydratreicher Substanzen, bei denen die Gefahr lokaler Überhitzung besteht, kann ein die Veraschung hemmendes, sauerstoffarmes Gasgemisch zugeführt werden.

Die abgesaugten Dämpfe und Gase werden ausserhalb des Ofens durch eine Kühlfalle gekühlt, wobei sich die Dämpfe kondensieren, in einem Behälter aufgefangen werden und zu weiteren Untersuchungen zur Verfügung stehen. Ausserdem gelangen durch diese Anordnung keine heißen Gase in die Wasserstrahlpumpe.

Die thermische Isolierung des Ofens ist bis 950 Grad C temperaturbeständig und so ausgelegt, dass bei voller Heizleistung auch nach tagelanger Laufzeit die Temperatur an keiner Stelle der Ofenaußenseite 70 Grad C übersteigt, wie experimentell bestätigt werden konnte. In dem gebauten Ofen können größere Mengen (250 g) organischer Substanzen auf einmal verascht werden. In dieser Beziehung ist der gebaute Ofen selbst einem neuerdings in England gebauten Gerät zur kalten, trockenen Veraschung (Tracerlab) überlegen, da in diesem Gerät nur Höchstmengen von wenigen Gramm verascht werden können. Die Veraschung vollzieht sich hier in reiner Sauerstoffatmosphäre von etwa 1 Torr Druck in einem Hochfrequenzfeld, durch das die Sauerstoffmoleküle ionisiert werden. Der sich bildende naszierende Sauerstoff oxydiert auf Grund seiner Aggressivität die organische Substanz.

Ein weiterer Vorteil des gebauten Ofens ist dessen einfache Bedienung. Es ist während der Veraschung keine Überwachung erforderlich, diese kann über Nacht durchgeführt werden.

Mit dem gebauten Ofen wurden Versuche zur Bestimmung des Zn - Gehaltes in Leber und Niere durchgeführt. Es stellte sich durch vergleichende Untersuchungen mit nasser Veraschung heraus, dass bei einer Trocknungszeit von 4 Stunden (150 Grad C) und einer Veraschungsdauer von 9 Stunden bei 450 Grad C keine Verluste von Zn auftraten. Die Gewebe wurden ohne Veraschungshilfe vollständig zerstört, sodaß ohne Schwierigkeiten die polarographische Zn-Bestimmung durchgeführt werden konnte.

3. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die in der Literatur angegebenen Methoden zur Zerstörung organischen Materials unter besonderer Berücksichtigung der trockenen Veraschung dargestellt.

Das Hauptproblem bei der trockenen Veraschung ist die Verflüchtigung bestimmter Metallionen bei zu hoher Veraschungstemperatur; deshalb wird allgemein bei möglichst niedriger Temperatur (um 500 Grad C) verascht. Zum Teil werden sogenannte Veraschungshilfen in Form von anorganischen Salzen oder Säuren verwendet, die die Flüchtigkeit der Ionen herabsetzen oder die Veraschung beschleunigen sollen. In der Literatur werden für nahezu alle Metalle (Ag, Al, As, Au, Be, Bi, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sb, Sn, Sr, Ti, Zn und Zr) experimentell erprobte Verfahren der trockenen Veraschung angegeben. Eine Universalmethode ist wegen der Verschiedenheit der zu veraschenden organischen Stoffgruppen und der zu bestimmenden Metalle nicht bekannt.

Ein weiteres wesentliches Veraschungsproblem ist die Einschleppung von Verunreinigungen, weshalb sauberes Experimentieren erforderlich ist.

In einem zweiten Kapitel wird ein Veraschungs-ofen beschrieben, der unter Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen Forderungen und auf Grund eigener Überlegungen entworfen und gebaut wurde. Der Veraschungsraum dieses Ofens ist mit hochtemperaturfestem Edelstahlblech ausgekleidet, das gegen aggressive Reagentien und die thermischen Abbauprodukte beständig ist.

Eine Wasserstrahlpumpe saugt die bei der Veraschung entstehenden Dämpfe und Gase aus dem verschließbaren

Edelstahlgehäuse, wodurch die Veraschung auch größerer Mengen (250 g) eiweißreicher Gewebe bei niedrigen Temperaturen (450 Grad C) und in kurzer Zeit (6 bis 10 Stunden) möglich ist.

In den Veraschungsraum kann ein beliebiges Gasgemisch geregelt und vorgewärmt eingeleitet werden.

An praktischen Vorteilen bietet der Ofen hohe Betriebssicherheit durch doppelte Temperaturregelung, Ablesemöglichkeit der Innentemperatur, niedrige Außentemperatur (max. 70 Grad C) bei voller Leistung und keine Geruchsentwicklung während der Veraschung.

Durch vergleichende Untersuchungen mit trockener und nasser Veraschung wurde bei einer Zinkvergiftung festgestellt, dass innerhalb der Fehlerbreite der verwendeten Methode eine verlustfreie Zn - Bestimmung durchgeführt werden kann.

Systematische Untersuchungen über die Flüchtigkeit weiterer forensisch wichtiger Metalle mit dem beschriebenen Ofen sind zur Zeit im Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik der Universität Erlangen-Nürnberg im Rahmen einer Doktorarbeit (C.Poersch) im Gange.

LITERATUR.

ABSON, D., and A.G.LIPSCOMB:

The Determination of Lead and Copper in Organic Materials (Foodstuffs) by a Dry-ashing Procedure.

Analyst 82, 152 (1957).

ALLPORT, N.L., and C.D.B. MOON:

The Determination of Traces of Zinc in Biological Material and Natural Waters.

Analyst 64, 395 (1939).

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE:

Methods for the Destruction of Organic Matter.

Analyst 85, 643 (1960).

ANSBACHER, S., R.E.REMINGTON and F.B.CULP:

Copper Determination in Organic Matter.

Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.3, 314 (1931).

BAILEY, L.F., and J.S.Mc HARGUE:

Ashing Procedures for the Determination of Copper in Plant Material.

PlantPhysiol. 20, 74 (1945).

BARNEY II, J.E., J.G.BERGMANN and W.G.TUSKAN

Rapid Determination of Phosphorus in Motor Oils and Additives.

Analyt.Chem.31, 1394 (1959).

BERTRAND, G.:

Emploi de la bombe calométrique pour démontrer
l'existence de l'arsenic dans l'organisme.

Comp.Rend.Acad.Sci.Paris 137, 266 (1903).

BUTT, E.M., R.E.NUSBAUM, T.G.GILMOUR and S.L.DIDIO:

Trace Metal Patterns in Disease States:

Hemochromatosis, Bantu Siderosis and Iron Storage
in Laennec's Cirrhosis and Alcoholism.

In: Metal Binding in Medicine, ed.M.J.SEVEN and

L.A.JOHNSON.

Philadelphia: J.B.Lippincott Co.1960

BUTT, E.M., R.E.NUSBAUM, T.C.GILMOUR and S.L.DIDIO:

Use of Emission Spectrograph for Study of Inorganic
Elements in Human Tissues.

Clin.Path.24, 385 (1954).

CAMPEN, W.A.C., and H.DUMOULIN:

Determination of Zinc in Organic Materials by the
Dithizone Method.

Chem.Weekblad 55, 632 (1959).

CAREY, F.P., G.BLODGETT and H.S.SATTERLEE:

Preparation of Samples for Determination of Arsenic.
Oxygen-Bomb Combustion Method.

Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.6, 327 (1934).

CHEFTEL, H., et M.L.PIGEAUD:

Bestimmung kleiner Mengen Blei in biologischen Stoffen.
(Übersetzter Titel nach Chem.Zentralblatt)

Ann.Falsificat. Fraudes 29, 76 (1936).

zit.MIDDLETON and STUCKEY.

CHOLAK, J., and D.M.HUBBARD:

Determination of Cadmium in Biological Material.
Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.16, 333 (1944).

COMRIE, A.A.D.:

The Determination of Copper in Foods.
Analyst 60, 532 (1935).

EGGLETON, W.G.E.:

The Zinc Content of Epidermal Structures in Beriberi.
Biochem.J., 33, 403 (1939).

EGGLETON, W.G.E.:

The Zinc and Copper Contents of the Organs and
Tissues of Chinese Subjects.
Biochem.J., 34, 991 (1940).

ELVIDGE, D.A., and D.C.GARRATT:

A Note on a Bomb Technique for Preparing Samples for
Determination of Lead in Foodstuffs.
Analyst 79, 146 (1954).

ESSERY, R.E.:

Notes on the Colorimetric Estimation of Traces of
Metal in Wort.
J.Inst.Brewing 51, 185 (1945).

EVELETH, D.F., and V.C.MYERS:

Studies on aluminium: critical study of quantitative colorometric methods for aluminium in biological material. J.Biol.Chem. 113, 449 (1936).

FORBES, E.B., and R.W.SWIFT:

Fe content of meats.

J.Biol.Chem., 67, 516 (1926).

FRANCIS, A.C., and A.J.PILGRIM:

The Determination of Traces of Zinc in Foodstuffs.

Analyst 82, 289 (1957).

GEDANSKY, S.J., J.E.BOWEN and O.J.MILNER:

Rapid Combustion Method for Determination of Phosphorus in Petroleum Products.

Analyt.Chem. 32, 1447 (1960).

GLASSMANN, B., und S.BARSUTZKAJA:

Ein neues volumetrisches Verfahren der Zinnbestimmung in Konserven und anderen Lebensmitteln.

Z.Unters.Lebensmittel 56, 208 (1928).

GORBACH, G., und F.POHL:

Anreicherung und spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen.

Mikrochem.verein.Mikrochim.Acta 38, 328 (1951).

GORSUCH, T.T.:

Radiochemical Investigations on the Recovery for Analysis of Trace Elements in Organic and Biological Materials - Report to the Analytical Methods Committee by the Society's First Analytical Chemistry Research Scholar.

Analyst 84, 135 (1959).

GUBSER, H.:

Quantitative Spurenanalyse und Chromatographie.

Chimia (Switz.) 13, 245 (1959).

HAMENCE, J.H.:

Discussion On The Foregoing Papers.

Analyst 79, 148 (1954).

HAMM, R.:

Bestimmung von Calcium, Magnesium, Zink und Eisen in tierischen Geweben.

Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 268.

HIGH, J.H.:

The Determination of Copper in Food.

Analyst 72, 60 (1947).

HINSBERG, E., und E. LANG:

Medizinische Chemie für den klinischen und theoretischen Gebrauch. München - Berlin - Wien:

Urban und Schwarzenberg, 1957.

HISCOX, D.J.:

The Determination of Cobalt in Plant Materials.
Sci.Agric. 27, 136 (1947).

KIDSON, E.B., H.O.ASKEW and J.K.DIXON:

Determination of Co in Soils and Animal Organs
New Zealand, J.Sci.Technol. 18, 601 (1936/37).

KLEIN, A.K. and H.J.WICHMANN:

Report on (The Determination of) Cd (in Foods).
J.Assoc.Offic.Agr.Chemists 28, 257 (1945).

LYNCH, G.R.

The Destruction of Organic Matter.
Analyst 79, 137 (1954).

LYNCH, G.R., R.H.SLATER and T.G.OSLER:

The Determination of Traces of Lead in Biological Materials,
with Special Reference to Bone.
Analyst 59, 787 (1934).

Mac DONALD, A.M.G.:

The Oxygen Flask Method. A Review.
Analyst 86, 3 (1961).

MAWSON, C.A. and M.J.FISCHER:

Zinc and Carbonic Anhydrase in Human Semen.
Blochem.J. 55, 697 (1953).

MIDDLETON, G., and R.E. STUCKEY:

The Preparation of Biological Material for the
Determination of Trace Metals. Part I. A Critical
review of Existing Procedures.

Analyst 78, 532 (1953).

MISK, E.:

Über Zinn im menschlichen Organismus.

(Übersetzter Titel nach Chem. Zentralblatt)

Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 176, 138 (1923).

zit. MIDDLETON and STUCKEY.

MONIER - WILLIAMS, C.W.:

Trace Elements in Food. London.

Chapmann a. Hall Ltd., p.257 (1949).

MORGAN, L.O., and S.E. TURNER:

Recovery of Inorganic Ash from Petroleum Oils.

Radiochemical Evaluation.

Analyt. Chem. 23, 978 (1951).

NEUMANN, F.:

Bestimmung von Bleispuren in organischen Stoffen.

Visuelles Mischfarbenverfahren mit Dithizon.

Z.anal. Chem. 155, 340 (1957).

"OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS",

Seventh Edition, Washington, D.C., 1950, Chap.24, § 57.
zit. MIDDLETON and STUCKEY.

OELSCHLÄGER, W.:

Spektralphotometrische Bestimmung sehr geringer Mengen Zinn in biologischen und anderen Materialien.

Z.anal.Chem. 174, 241 (1960).

PIJCK, J., J.HOSTE and J.GILLIS:

Trace Elements Losses During Mineralization of Organic Material.

In Proceedings of the international symposium on mikrochemistry, held at Birmingham University, Aug.1958, S.48, London: Pergamon Press 1960.

REMINGTON, R.E., E.J.COULSON and H.v.KOLNITZ:

Application of Enclosed Torch to Estimation of Arsenic in Foods.

Ind.Eng. Chem., Anal.Ed.6, 280 (1934).

RICHARDS, M.B.:

The Colorimetric Determination of Manganese in Biological Material.

Analyst 55, 554 (1930).

SALTZMANN, B.E.:

Mikrodetermination of Cobalt in Biological Materials.
Analyt. Chem. 27, 284 (1955).

SCHMIDT, P.:

Zur Bestimmung kleinster Bleimengen.
Dtsch.med.Wschr. 54, 520 (1928).

SCHÖNIGER, W.:

Die Kolbenmethode in der organischen Mikroelementaranalyse.
Z.anal.Chem. 181, 28 (1961).

SEISER, A., A.NECKE und H.MÜLLER:

Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse.
Z.angew.Chem. 42, 96 (1929).

SHIRLEY, R.L., E.J.BENNE and E.J.MILLER:

Cadmium in Biological Materials and Foods.
Analyt. Chem. 21, 300 (1949).

STITCH, S.R.:

Trace Elements in Human Tissue: A Semi-Quantitative
Spectrographic Survey.
Biochem. 67, 97 (1957).

SYLVESTER, N.D. and E.B.HUGHES:

Determination of Zinc in Foods.
Analyst 61, 734 (1936).

SYLVESTER, N.D. and L.H. LAMPITT:

Determination of Copper in Foods with Special Reference to Milk.

Analyst 60, 376 (1935).

TANNAHILL, R.W.:

Critical Survey of Methods for Determination of Lead in Biological Material.

Med.J.Austr. 16, 194 (1929).

TIPTON, I.H.:

The Distribution of Trace Metals in Human Body.

In.: Metal Binding in Medicine, ed.by M.J.SEVEN and

L.A.JOHNSON

Philadelphia: J.B.Lippincott Co.1960.

TIPTON, I.H., M.J.COOK, R.L.STEINER, J.M.FOLAND,

K.K.Mc DANIEL and S.D. FRENTRESS:

Methods of Collection, Preparation, and Spectrographic Analysis of Human Tissues.

ORNL - CF 57 - 2 - 2, 1957.

TIPTON, I.H., M.J.COOK, R.S.STEINER, W.D.FOLAND,

D.K.BOWMAN and K.K.Mc DANIEL:

Progress Report: Spectrographic Analysis of Tissues for Trace Elements - July 1, 1955, Through December 31, 1955.,

ORNL - CF 56 - 3 - 60, 1956.

TOMPSETT, S.L.:

Thiolacetic Acid as Reagent for Determination of Inorganic Iron Content of Certain Biological Materials;
Copper Content of Blood.
Biochem.J. 28, 2088 (1934).

TOMPSETT, S.L.:

The Determination and Distribution of Lead in Human Tissues and Excreta.
Analyst 81, 330 (1956).

TOMPSETT, S.L., and A.B.ANDERSON:

Lead Content of Human Tissues and Excreta.
Biochem. J. 29, 1851 (1935).

WARBURG, O.:

Methode zur Bestimmung von Cu und Fe und über den Cu-Gehalt vom Blutserum.
Biochem. Z. 187, 255, (1927).

WEYRAUCH, F.:

Neue Untersuchungen über die Aufnahme des Bleies und seine Verteilung im Organismus bei experimenteller Vergiftung.
Z.Hyg. Infektionskrankh. 111, 162 (1930).

WEYRAUCH, F., und H.MÜLLER:

Das sogenannte normale Blei im menschlichen Körper.
Z.Hyg. Infektionskrankh. 112, 216 (1933).

WOIWOOD, A.J.:

The Determination of Iron in Biological Material.
Biochem.J. 41, 39 (1947).

ZEITLIN, H. M.M.FRODYMA and G.IKEDA:

Anomalous Copper Results with the Use of Procelain Crucibles.

Analyt.Chem. 30, 1284 (1958).

LEBENS L A U F

Name: Klaus Dennerlein

Geboren am: 1. März 1943

in: Nürnberg

Name der Eltern: Johann Dennerlein, Werkmeister
und Sophie Dennerlein,
geb. Marterstock

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung: 4 Jahre Volksschule in Nürnberg
9 Jahre Oberrealschule bis zur
Reife in der Löblein-Oberreal-
schule in Nürnberg

Studiengang: Studium der Zahnmedizin an der
Universität Erlangen-Nürnberg vom
WH 62/63 bis SH 67.

Prüfungen: Abitur am 18. Juli 1962
Zahnärztliche Vorprüfung am 17. Mai 1965
Zahnärztliche Prüfung am 14. Februar 1968

Jetzige Tätigkeit: Seit 15. Mai 1968 als zahnärztlicher
Assistent.

Klaus Dennerlein

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
